

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/32903 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07D 487/14 (MAEDA, Shinichi) [JP/JP]. 齋藤嘉一 (SAITOH, Yoshikazu) [JP/JP]. 齋藤隆司 (SAITOH, Takashi) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社 化成品開発研究所内 Kanagawa (JP). 百瀬扶実乃 (MOMOSE, Fumino) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08442
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-317045 2000 年 10 月 17 日 (17.10.2000) JP  
特願 2001-159604 2001 年 5 月 28 日 (28.05.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田晋一
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIMER OF INDOLE DERIVATIVE, AND TRIMER OF INDOLE DERIVATIVE AND LAMINATED STRUCTURE THEREOF

(54) 発明の名称: インドール誘導体三量体の製造方法及びインドール誘導体三量体とその積層構造体

(57) Abstract: A method for producing a trimer of an indole derivative which comprises oxidizing the indole derivative by the use of an oxidizing agent in a liquid reaction mixture containing an organic solvent; and a novel trimer which may be obtained by the method. The method allows the mass production of the trimer of the indole derivative with high purity and the novel trimer of the indole derivative has high electroconductivity, exhibits high oxidation-reduction potential and high oxidation-reduction capacity, and exhibits good cycle characteristics.

(57) 要約:

本発明により、インドール誘導体三量体を高純度で大量生産することができる工業的な製造方法およびその方法により得られ得る、高導電性を有し、高い酸化還元電位及び高い酸化還元容量を有し、かつサイクル特性が良好な新規なインドール誘導体三量体が提供される。本発明は、インドール誘導体を有機溶媒を含む反応液中において酸化剤により酸化することを含むインドール誘導体三量体の製造方法およびそれにより得られ得る新規三量体に関する。

## 明 細 書

インドール誘導体三量体の製造方法及びインドール誘導体三量体とその積層構造体

5

## 技術分野

本発明はインドール誘導体三量体の製造方法及びそれにより得られ得る新規なインドール誘導体三量体に関するものである。該三量体を主成分とする組成物は、各種帯電防止、制電、コンデンサ、電池、EMIシールド、化学センサー、表示

10 素子、有機EL材料、非線形材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、電着塗装、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食等に適用可能である。

## 背景技術

これまでに、インドールの化学重合法は、特開平5-148320号公報で酸化

15 化剤溶液中にインドール溶液を滴下する方法が提案されている。この方法は、無置換のインドールを原料とする場合についてのみ提案されているものであり、置換基を持つインドール誘導体については何ら記載されていない。また、生成物はインドールを繰り返し単位とするポリマーであり、三量体の生成に関しては何ら記載されていない。

20 J. Electroanal. Chem., 414 (1996) 197頁に、無置換インドール、4-ニトロインドール、5-ニトロインドールの電解反応によるポリマーの合成が、また、J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93 (1997) 3791頁には、無置換インドール、5-シアノインドールの電解反応による三量体の合成についてそれぞれ報告されている。

25 これらの文献に記載されている方法で取得した無置換インドールや置換インドールでは、酸化還元テスト（サイクルテスト）を行うと、三量体の劣化が進行し、結果としてサイクル特性が悪く、導電性デバイスへの適用が困難であった。さらに電解反応では三量体を大量に合成することは困難で、工業的製法としては適用し難いと言う問題点も有している。

Heterocycles, 12 (1979) 471頁、Chem.

Pharm. Bull., 29, (1981) 3499頁に、 $TiCl_3$ あるいは $FeSO_4$ と $H_2O_2$ を用いた無置換インドール三量体の合成が報告されている。しかしながら、報告論文中にも記載されている通り、数種類の副生成物が混在していること、及び目的とする三量体の収率が低いなどの課題点が多かった。

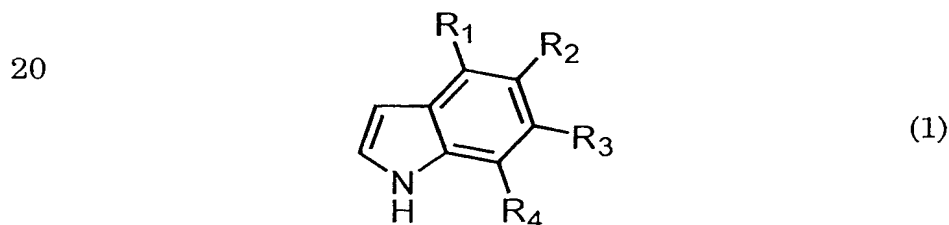
また、Synthetic Metals, 80 (1996) 309頁でも、電解反応による無置換インドール三量体の合成が報告されており、その物性は、層間隔：0.658 nm、導電率：0.03 S/cmである。

このように、従来技術で得られる無置換インドール三量体や置換インドール三量体ではサイクル特性、工業的製造への適性が不充分であり、高酸化還元電位、高酸化還元容量、高サイクル特性を有するインドール誘導体三量体の開発と、これらの工業的な製造法の開発が当該分野では重要な課題となっていた。

本発明の目的は、インドール誘導体三量体を高純度で大量生産することができる工業的な製造方法およびその方法によって得られ得る、高導電性を有し、高い酸化還元電位、高い酸化還元容量を有し、かつサイクル特性が良好な新規なインドール誘導体三量体を提供することにある。

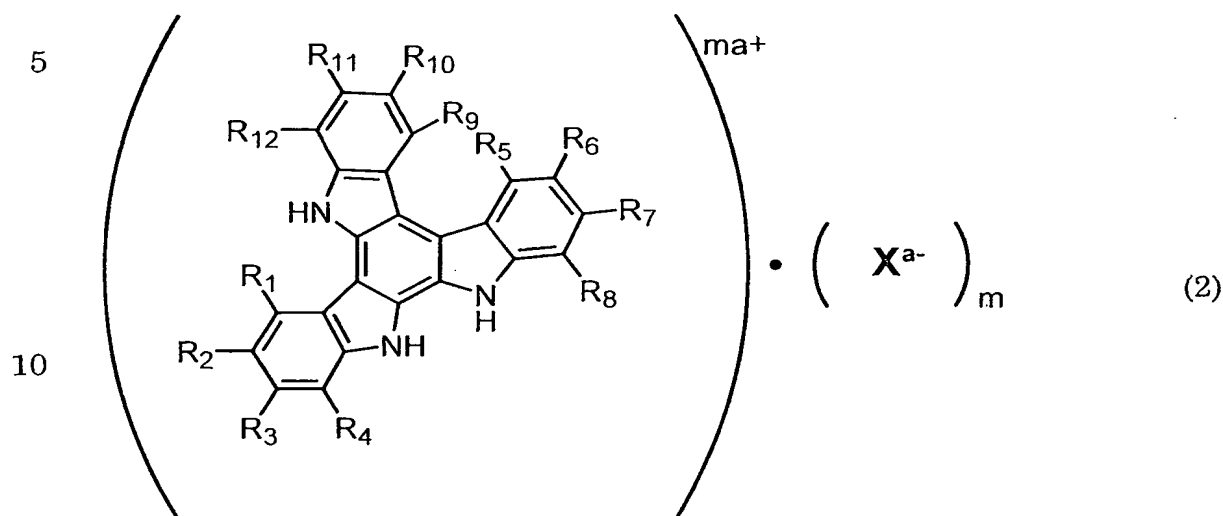
#### 発明の開示

すなわち、本発明の第一の態様は、下記一般式 (1)



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。)で示さ

れる少なくとも一種のインドール誘導体（A）を、少なくとも一種の酸化剤（B）と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において酸化することを含む、下記一般式（2）



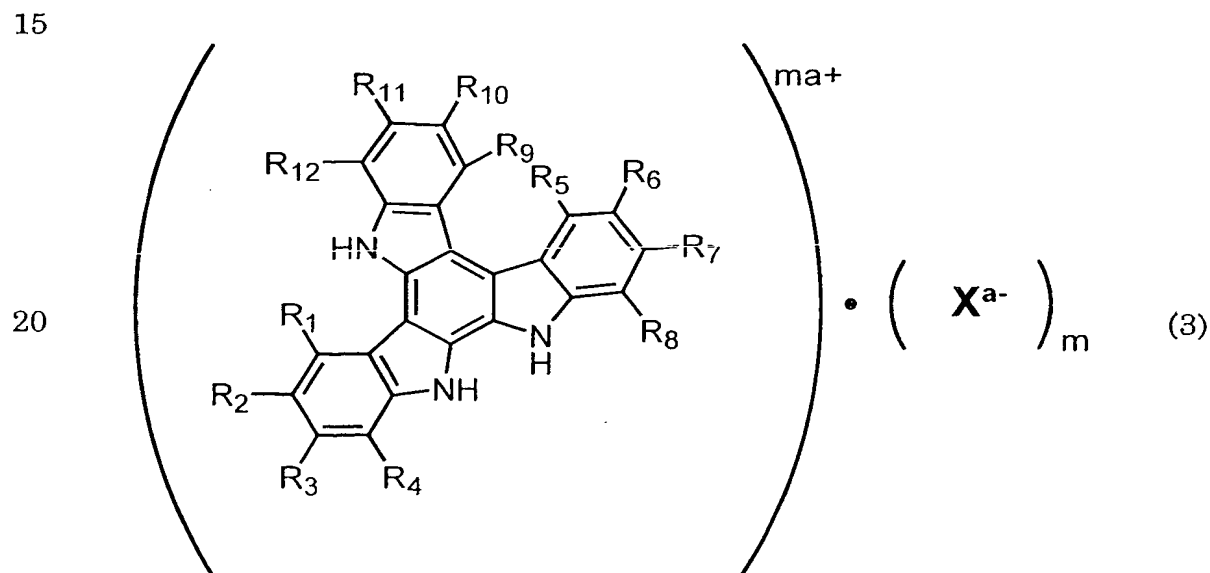
（式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。）で示されるインドール誘導体三量体の製造方法に関する。

本発明の第二の態様は、前記一般式（1）で示される少なくとも一種のインドール誘導体（A）と少なくとも一種の有機溶媒（C）を含む溶液中に、少なくと

本発明の第四の態様は、有機溶媒（C）がアセトニトリルである前記第一～第三の態様のいずれかに記載のインドール誘導体三量体の製造方法に関する。

本発明の第五の態様は、反応終了後に酸性溶液を用いてドーピング処理を行うことをさらに含む、第一～第四の態様のいずれかに記載のインドール誘導体三量体の製造方法に関する。

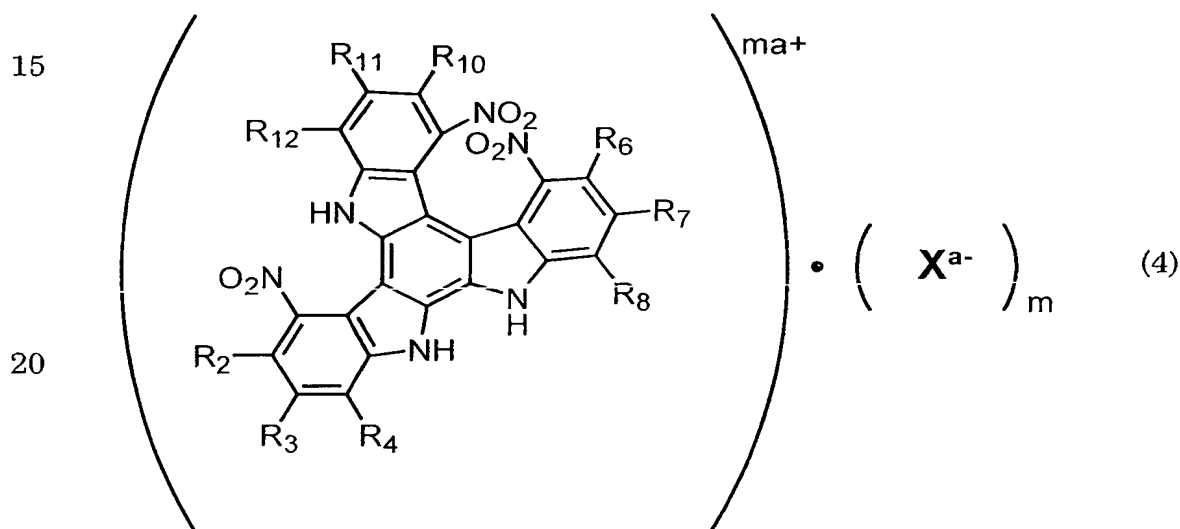
本発明の第六の態様は、下記一般式（３）



(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアлкоキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖ま

たは分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、ただし  $R_1 \sim R_{12}$  がすべて水素であるものを除き、または  $R_2$ 、 $R_6$ 、および  $R_{10}$  のすべてが同一の置換基で置換されていてかつその他がすべて水素であるものを除き、また、 $X^{a-}$  は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$  は0～0.5である。) で示されるインドール誘導体三量体に関する。

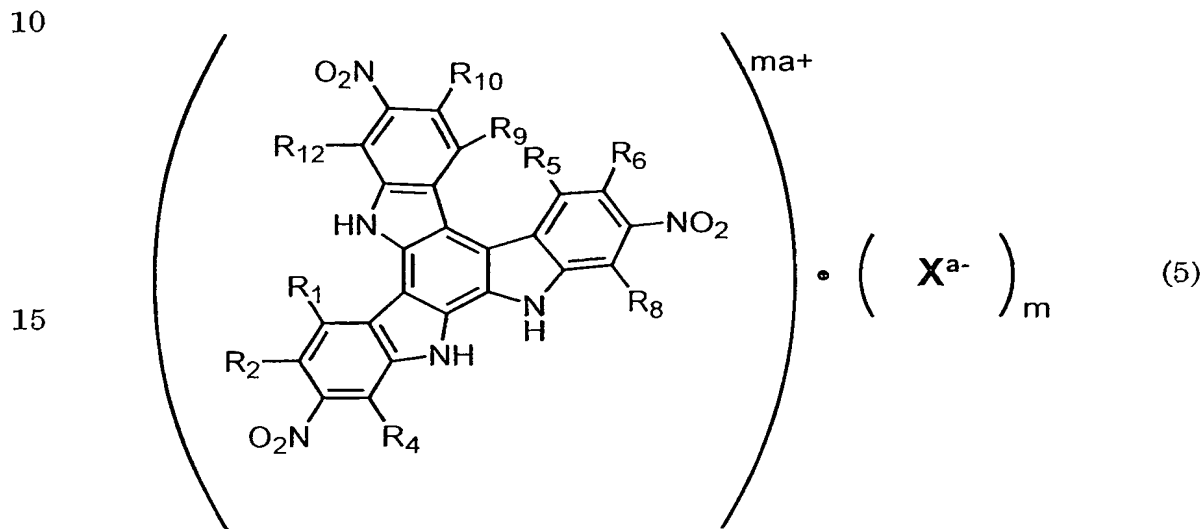
本発明の第七の態様は、下記一般式(4)



(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および  $R_{10} \sim R_{12}$  は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ

れ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mは0～0.5である。)で示される4-ニトロインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第八の態様は、下記一般式(5)

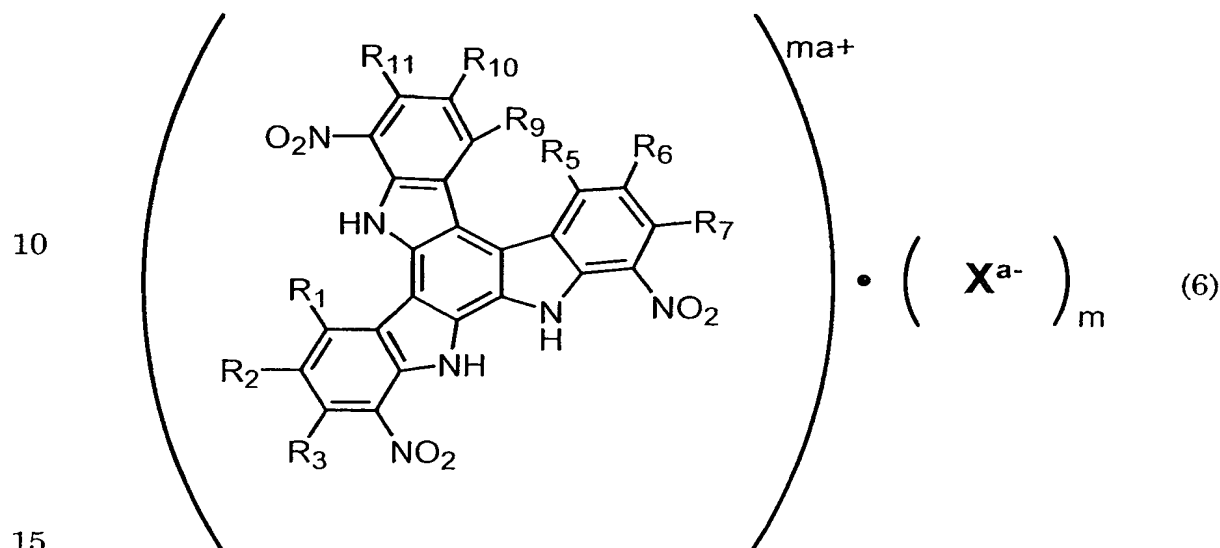


20 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、

25 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イ

オン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1～3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は X のイオン価数を表し、1～3 の整数であり、 $m$  は 0～0.5 である。) で示される 6-ニトロインドール三量体誘導体に関する。

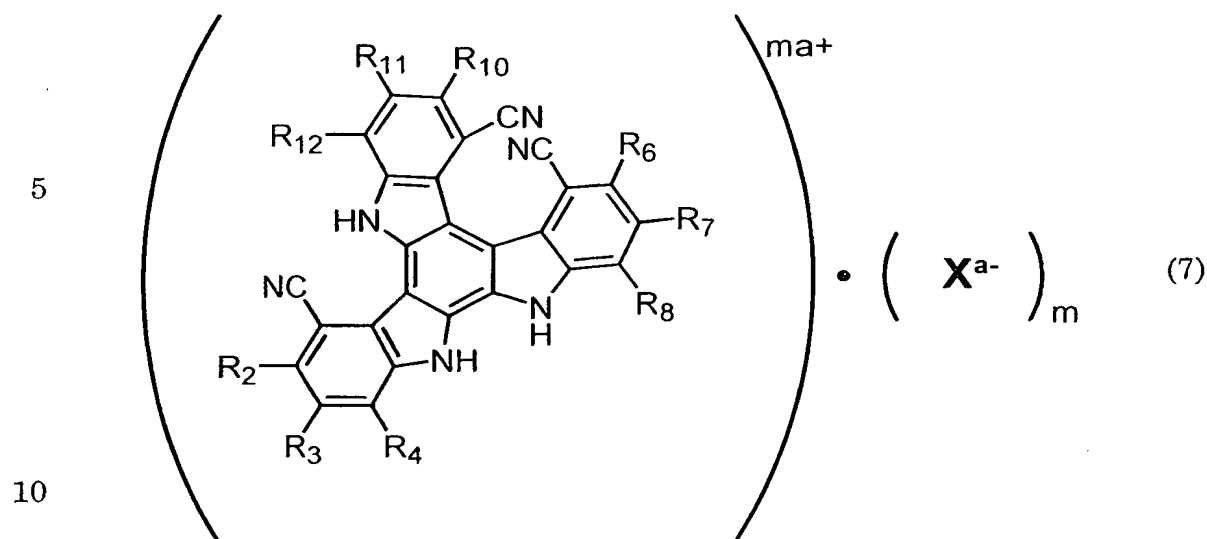
5 本発明の第九の態様は、下記一般式 (6)



(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および  $R_9 \sim R_{11}$  は、いずれも水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$  は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1～3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は X のイオン価数を表し、1～3 の整数であり、 $m$  は 0～0.5 である。) で示される 7-ニトロインドール三量体誘導体に関する。



本発明の第十の態様は、下記一般式（7）



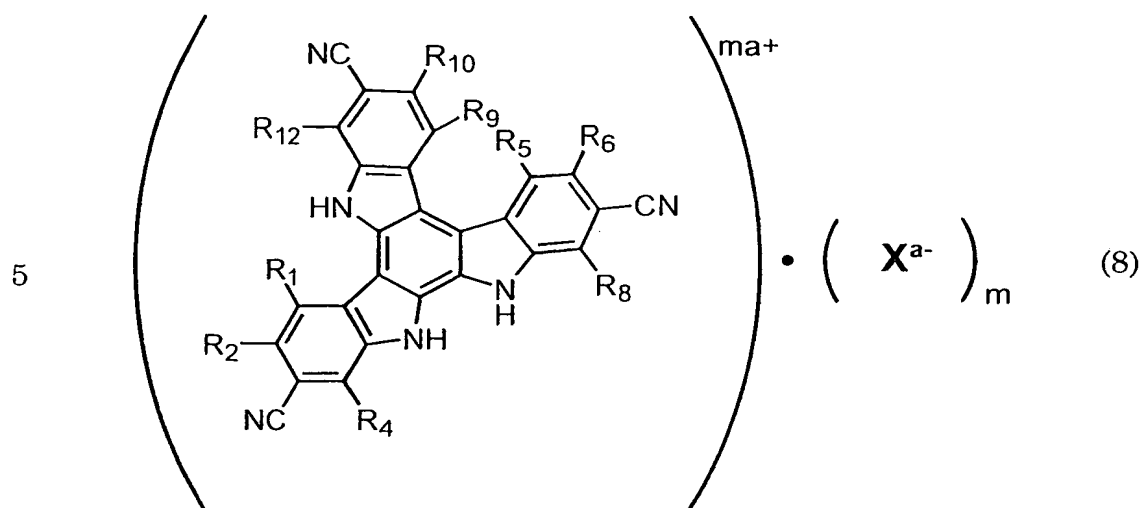
（式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。）で示されるインドール-4-カルボニトリル三量体誘導体に関する。

15

20

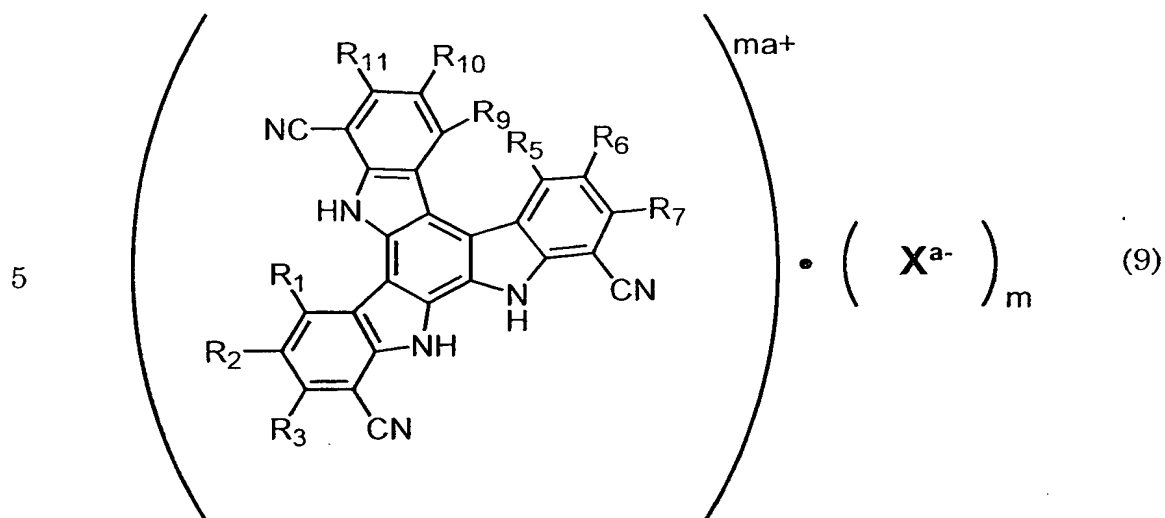
25

本発明の第十一の態様は、下記一般式（8）



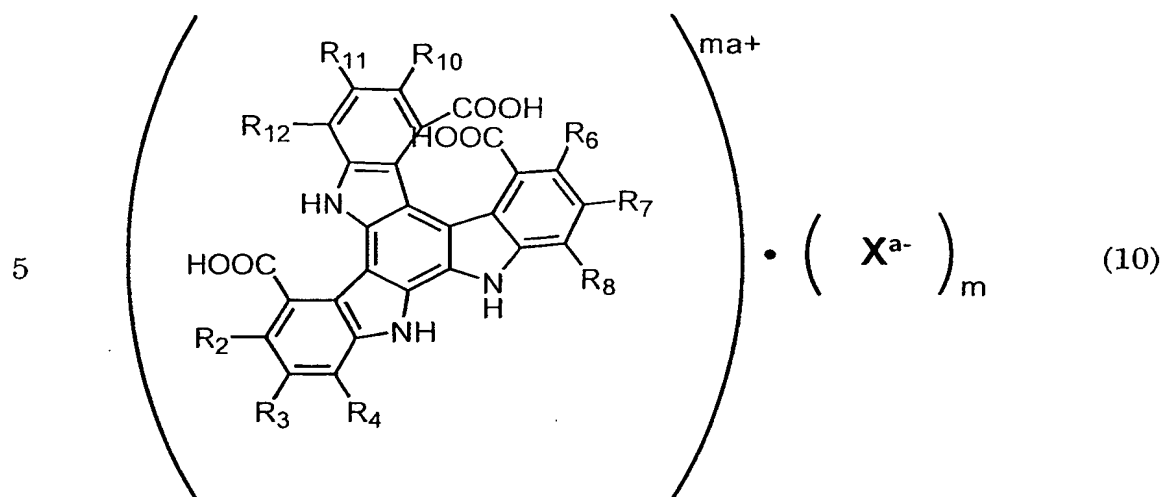
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-6-カルボニトリル三量体誘導体に関する。

本発明の第十二の態様は、下記一般式(9)



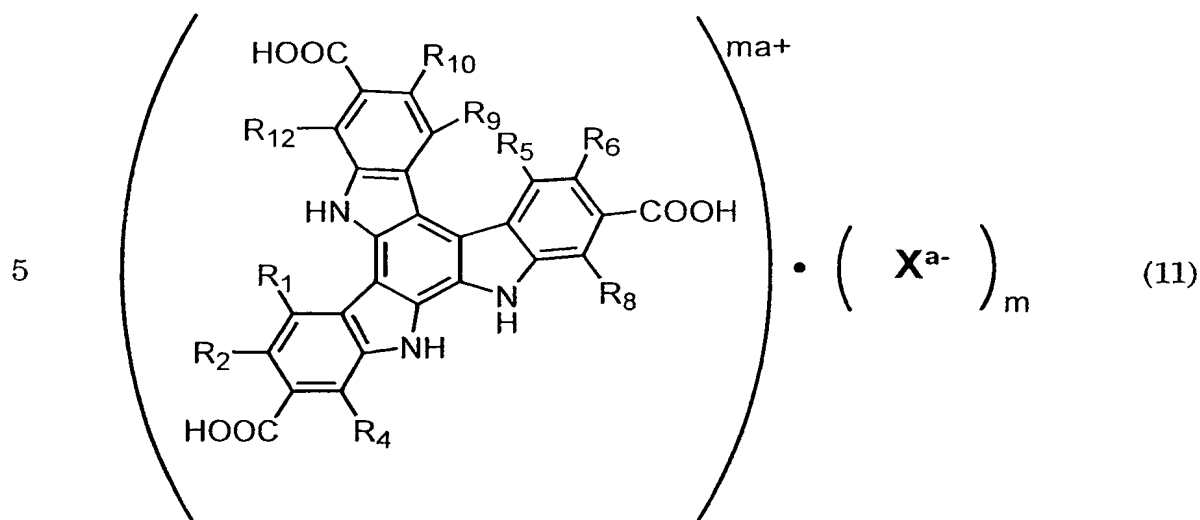
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水
- 15 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、
- 20 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$ は 0 ～ 0.5 である。) で示されるインドール-7-カルボニトリル三量体誘導体に関する。

本発明の第十三の態様は、下記一般式 (10)



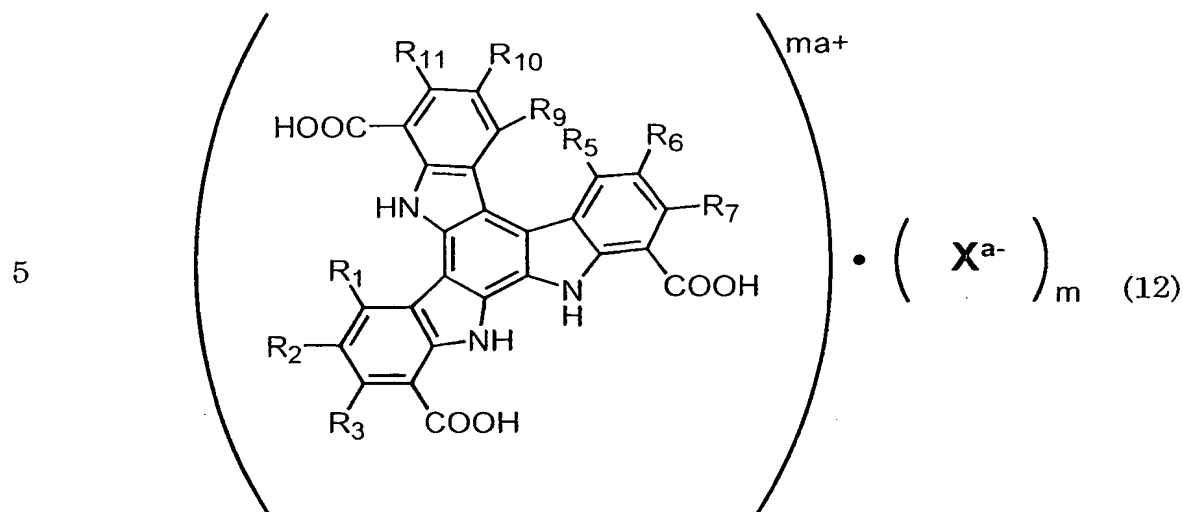
- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-4-カルボン酸三量体誘導体に関する。

本発明の第十四の態様は、下記一般式(11)



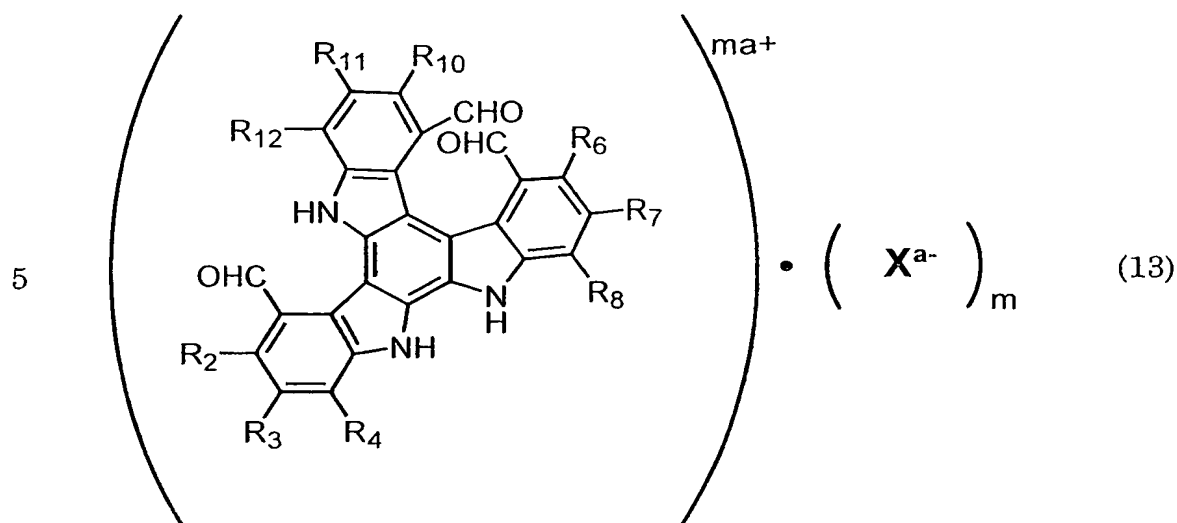
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ はXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-6-カルボン酸三量体誘導体に関する。

本発明の第十五の態様は、下記一般式(12)



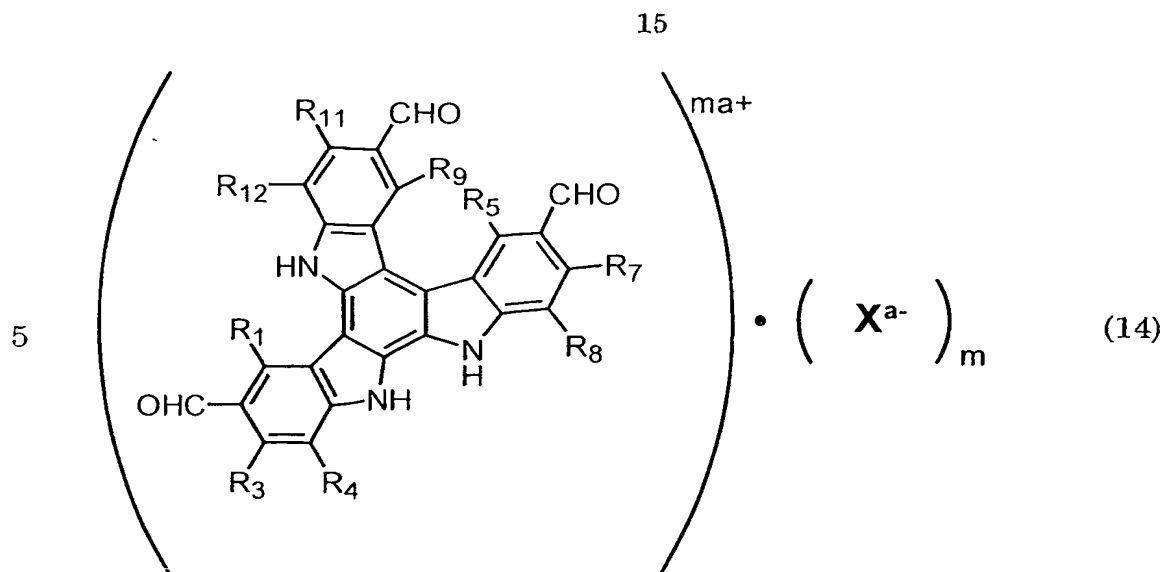
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水
- 15 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、
- 20 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$ は 0 ～ 0.5 である。) で示されるインドール-7-カルボン酸三量体誘導体に関する。

本発明の第十六の態様は、下記一般式 (13)



- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-4-カルバルデヒド三量体誘導体に関する。

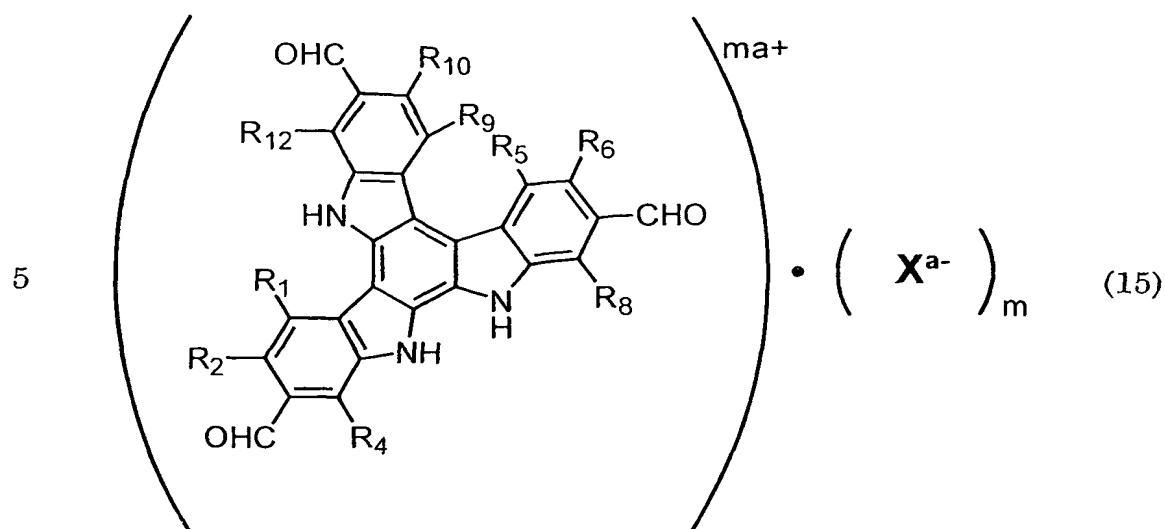
本発明の第十七の態様は、下記一般式(14)



- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-5-カルバルデヒド三量体誘導体に関する。

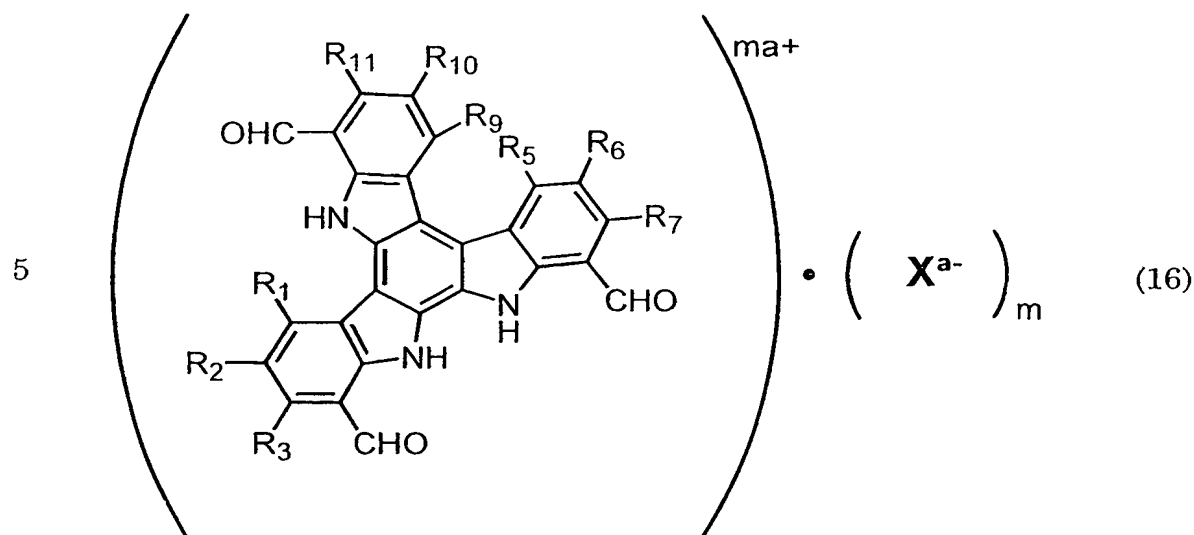
本発明の第十八の態様は、下記一般式(1.5)





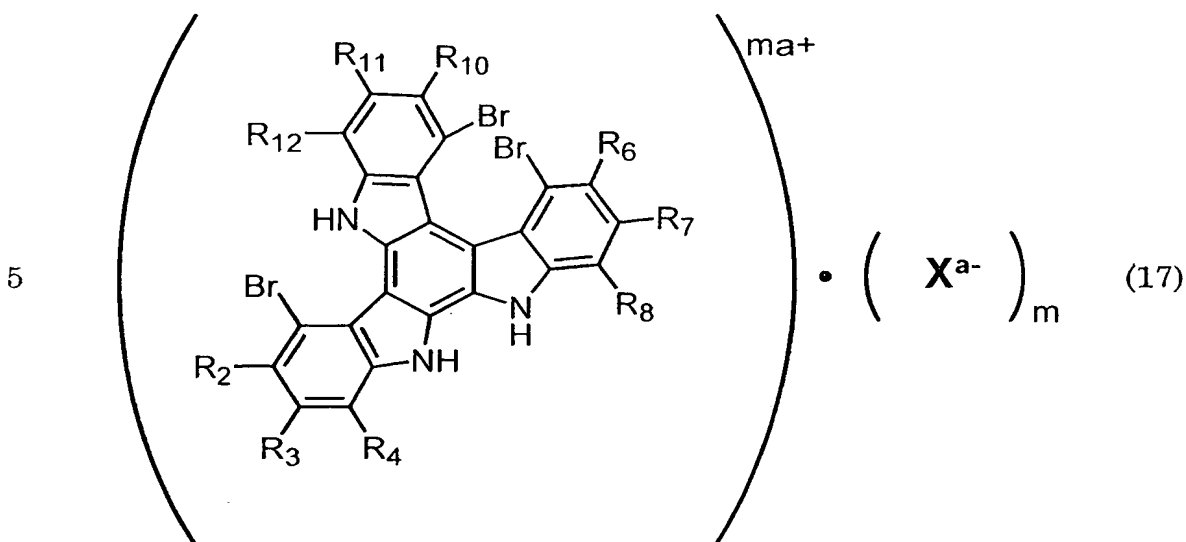
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-6-カルバルデヒド三量体誘導体に関する。
- 20

本発明の第十九の態様は、下記一般式(16)



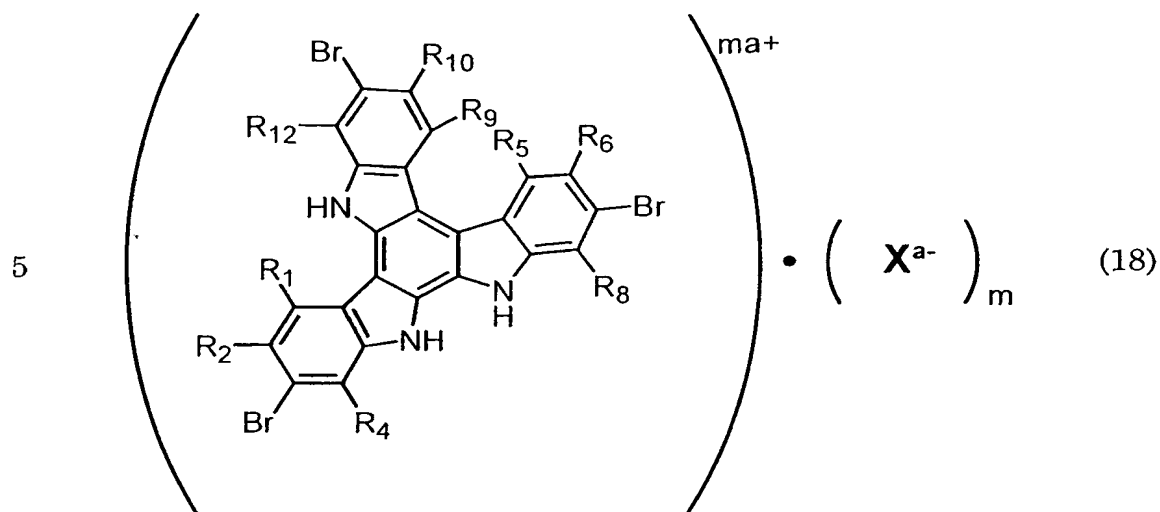
(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1～3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3 の整数であり、 $m$ は 0～0.5 である。) で示されるインドール-7-カルバルデヒド三量体誘導体に関する。

25 本発明の第二十の態様は、下記一般式 (17)



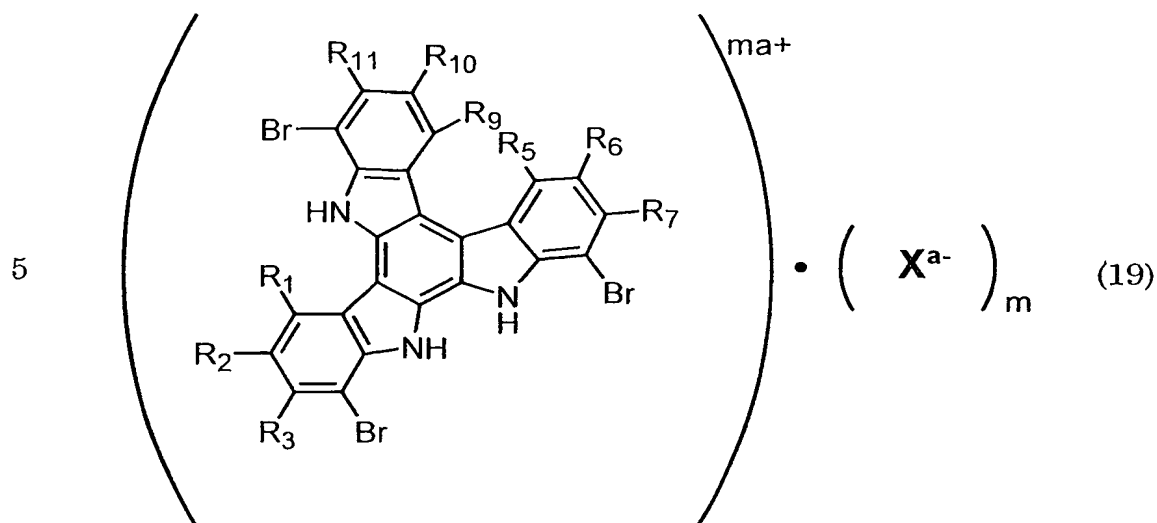
- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mは0～0.5である。)で示される4-ブロモインドール三量体誘導体に関する。
- 20

本発明の第二十一の態様は、下記一般式(18)



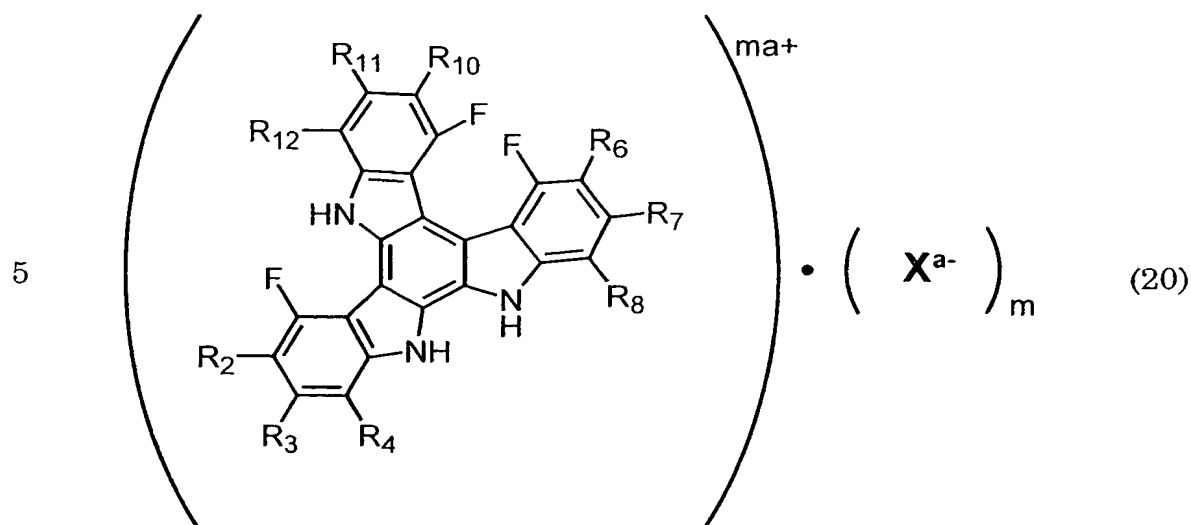
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-ブロモインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第二十二の態様は、下記一般式(19)



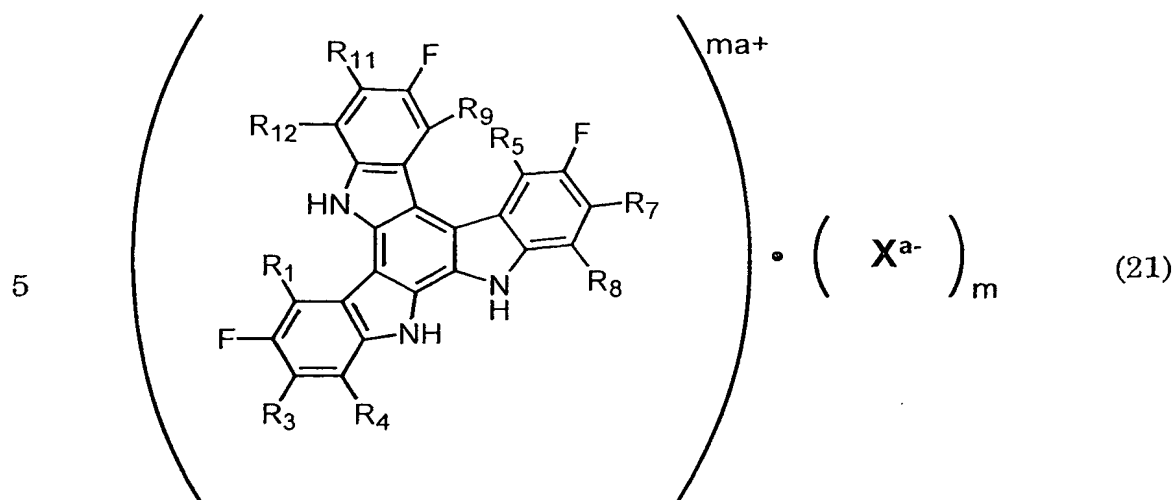
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアル  
15 コキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
20 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
7-ブロモインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第二十三の態様は、下記一般式(20)



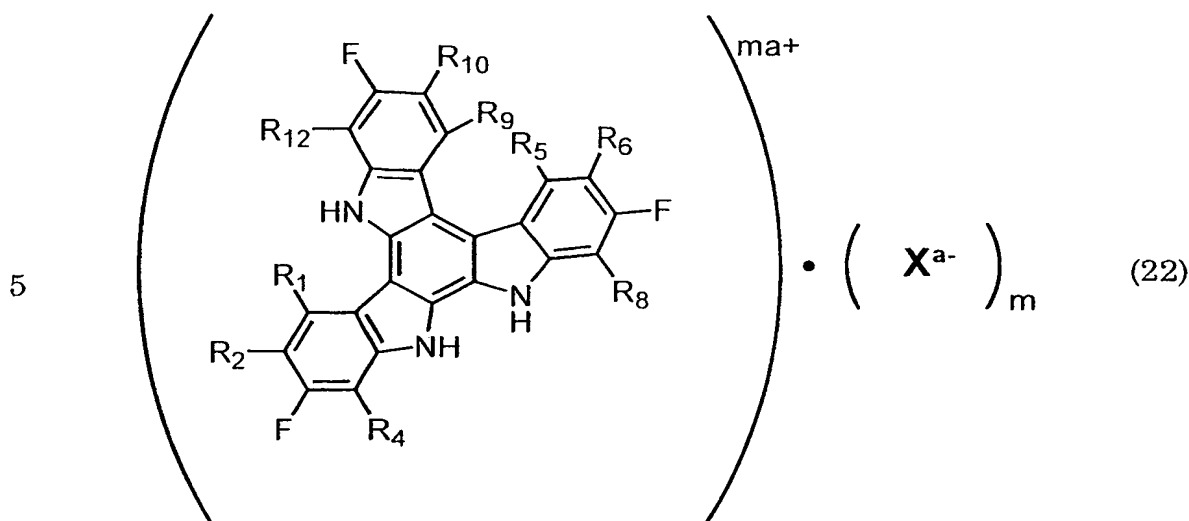
- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、mは0～0.5である。)で示される4-フルオロインドール三量体誘導体に関する。
- 20

本発明の第二十四の態様は、下記一般式(21)



- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される5-フルオロインドール三量体誘導体に関する。

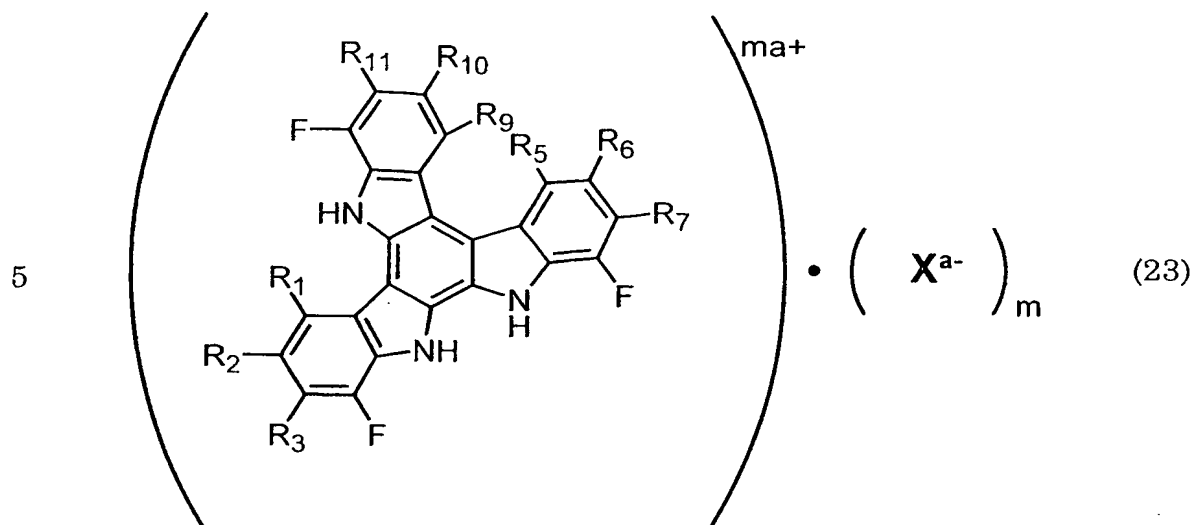
本発明の第二十五の態様は、下記一般式(22)



- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-フルオロインドール三量体誘導体に関する。

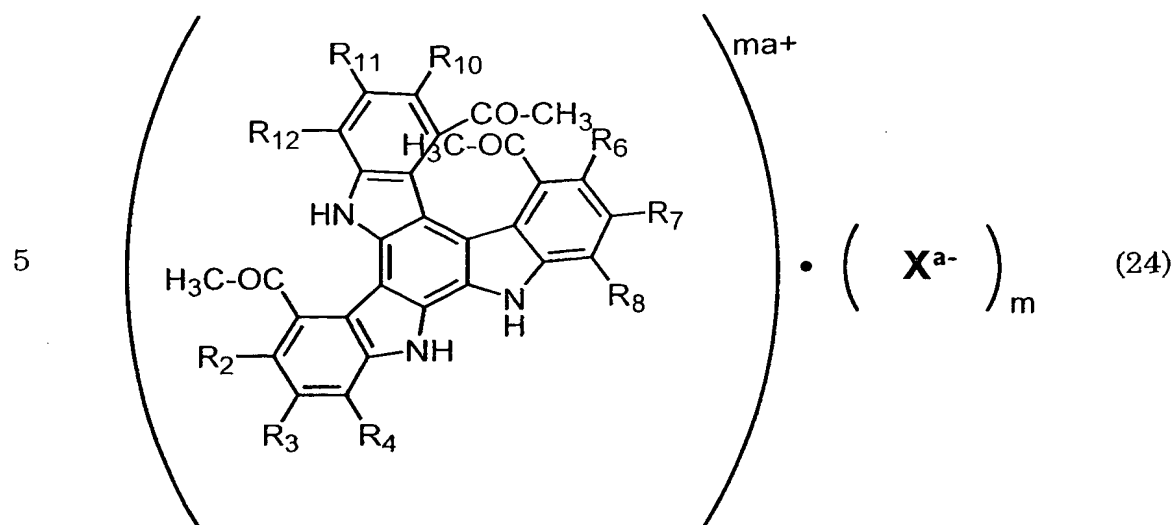
本発明の第二十六の態様は、下記一般式(23)





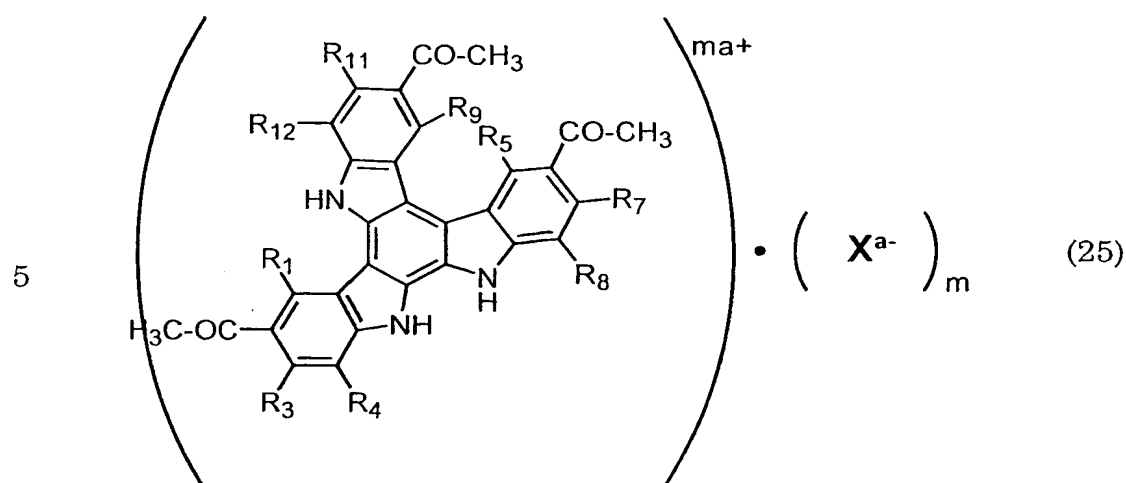
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水
- 15 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、
- 20 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$ は 0 ～ 0.5 である。) で示される 7-フルオロインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第二十七の態様は、下記一般式 (24)



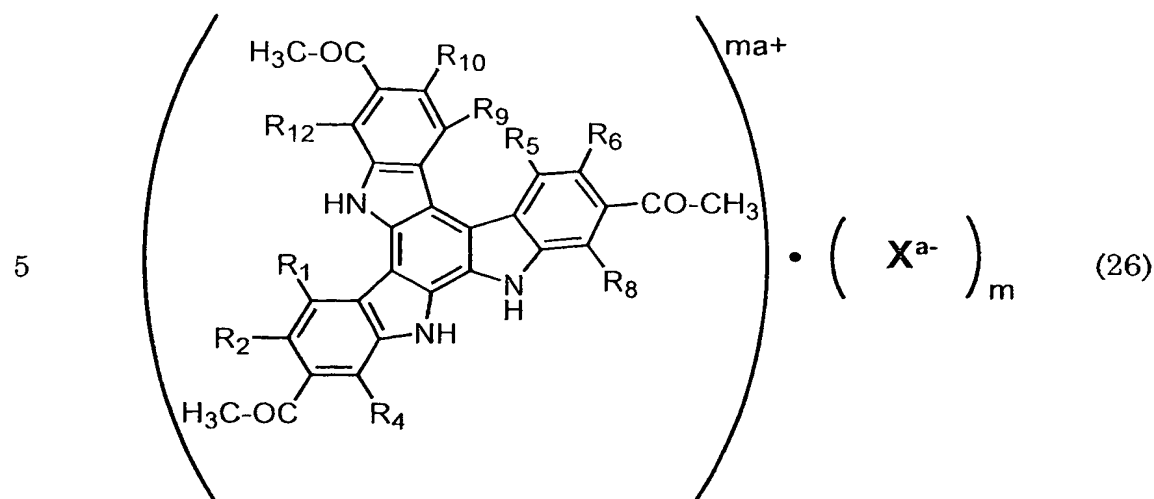
(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ はXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-アセチルインドール三量体誘導体に関する。

25 本発明の第二十八の態様は、下記一般式(25)



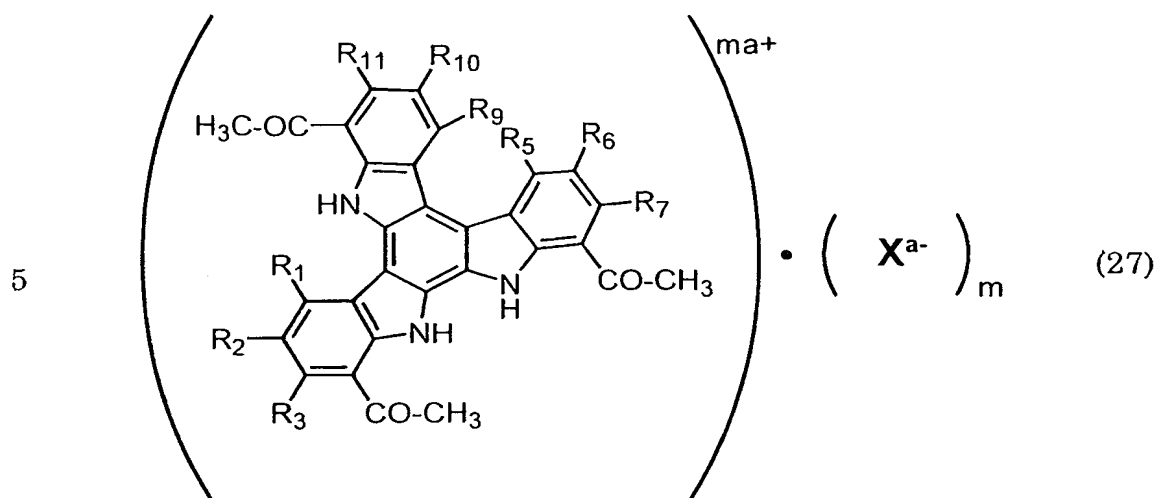
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される5-アセチルインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第二十九の態様は、下記一般式(26)



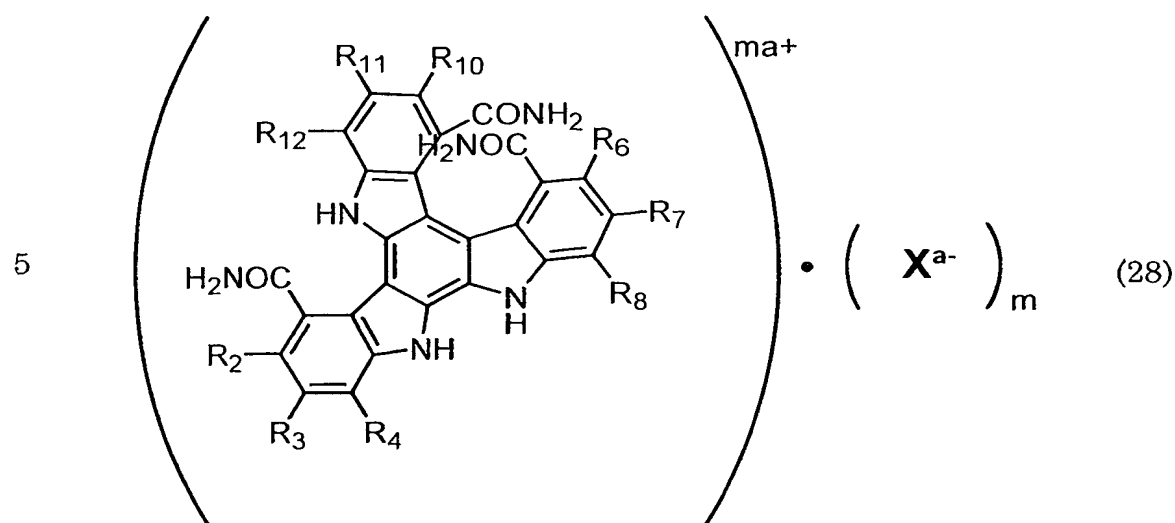
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-アセチルインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第三十の態様は、下記一般式(27)



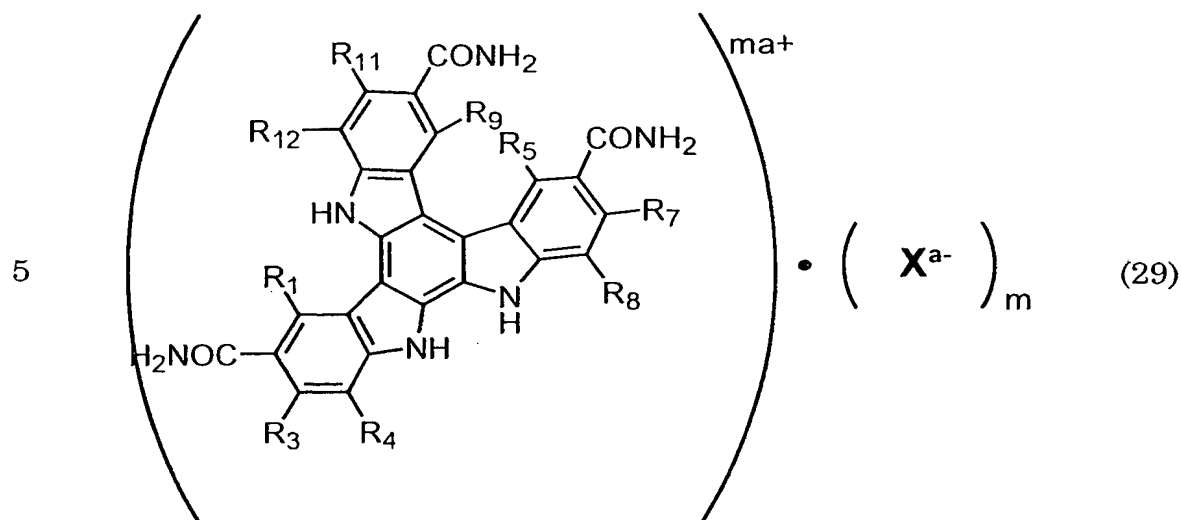
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアル  
コキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
15 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
20 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
7-アセチルインドール三量体誘導体に関する。

本発明の第三十一の態様は、下記一般式(28)



(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

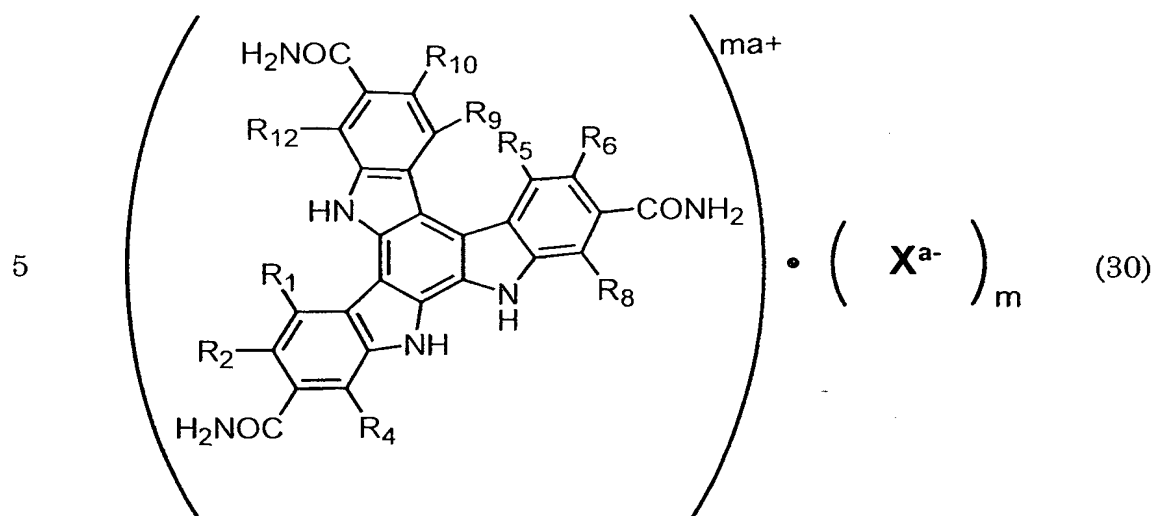
25 本発明の第三十二の態様は、下記一般式(29)



10

(式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される5-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

25 本発明の第三十三の態様は、下記一般式(30)

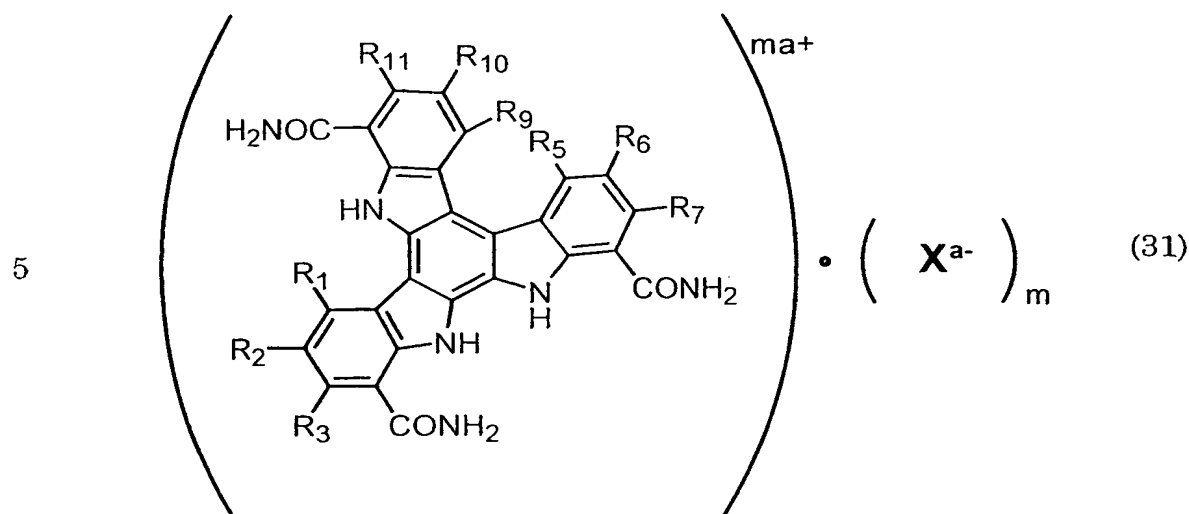


10

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

25 本発明の第三十四の態様は、下記一般式(31)





10

(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、

15

20 プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1～3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、1～3 の整数であり、 $m$  は 0～0.5 である。) で示される 7-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

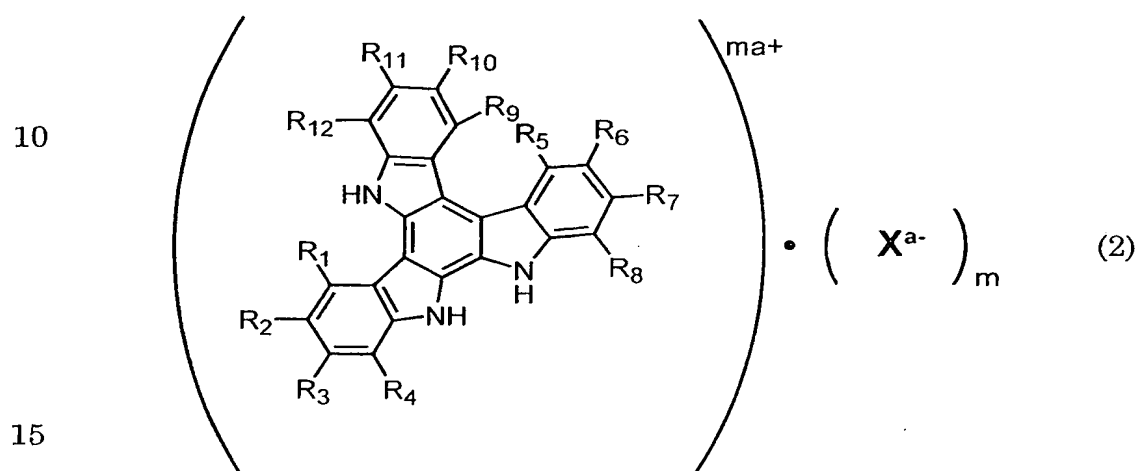
25 本発明の第三十五の態様は、前記第六～第三十四の態様のいずれかに記載のインドール誘導体三量体であって、 $X^{a-}$  が塩素イオン、硫酸イオン、ほうフッ化イオンからなる群から選ばれた少なくとも一種であるインドール誘導体三量体に関する。

本発明の第三十六の態様は、前記第六～第三十五の態様のいずれかに記載のイ

ンドール誘導体三量体であって、 $m=0.001\sim0.5$ であるドーブ型のインドール誘導体三量体に関する。

本発明の第三十七の態様は、前記第六～第三十五の態様のいずれかに記載のインドール誘導体三量体であって、 $m=0$ である脱ドーブ型のインドール誘導体三量体に関する。

本発明の第三十八の態様は、粒径  $0.1\sim50\mu m$  の粒子である下記一般式 (2)

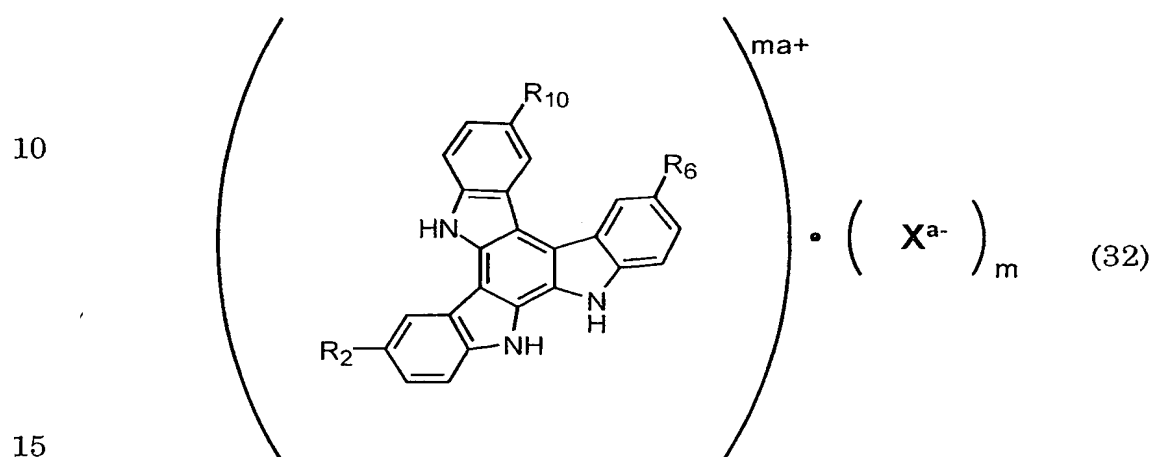


(式中、 $R_1\sim R_{12}$ は、水素、炭素数  $1\sim24$  の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数  $1\sim24$  の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数  $2\sim24$  の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数  $2\sim24$  の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数  $1\sim24$  の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる  $1\sim3$  価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、 $1\sim3$  の整数であり、 $m$  は  $0\sim0.5$  である。) で示されるインドール誘導体三量体に関する。

本発明の第三十九の態様は、インドール誘導体三量体が、前記第一～第五の態様のいずれかに記載された方法により製造され得る、前記第三十八の態様に記載のインドール誘導体三量体に関する。

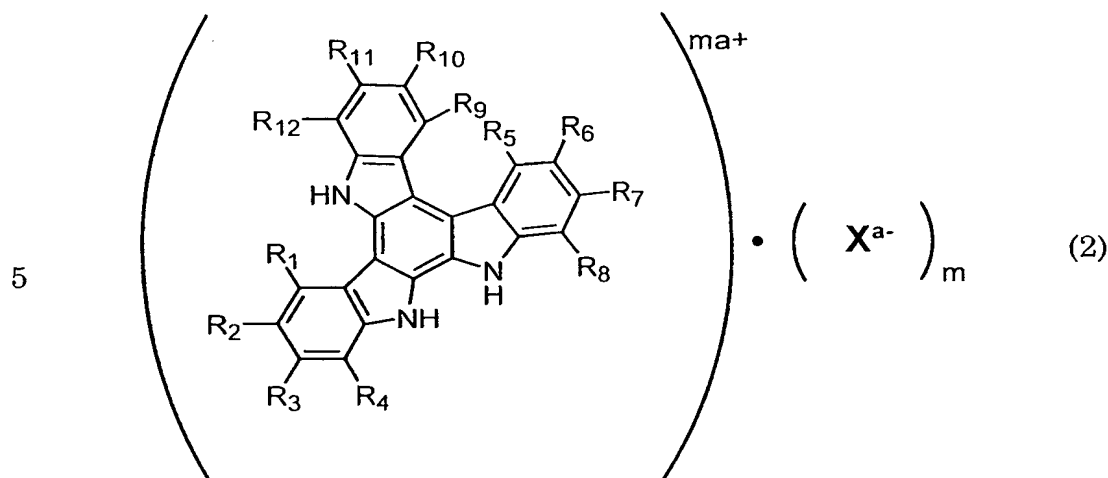
本発明の第四十の態様は、インドール誘導体三量体が、前記第六～第三十七の態様のいずれかに記載のものである、前記第三十八の態様に記載のインドール誘導体三量体に関する。

本発明の第四十一の態様は、インドール誘導体三量体が下記一般式（32）



（式中、 $R_2$ 、 $R_6$ 、および $R_{10}$ のすべてがシアノ基またはカルボン酸基で置換されており、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。）で示されるインドールー5-カルボニトリル三量体またはインドールー5-カルボン酸三量体である、前記第三十八または第三十九の態様に記載のインドール誘導体三量体に関する。

本発明の第四十二の態様は、層間隔0.1～0.6 nmの積層構造を有する、下記一般式（2）



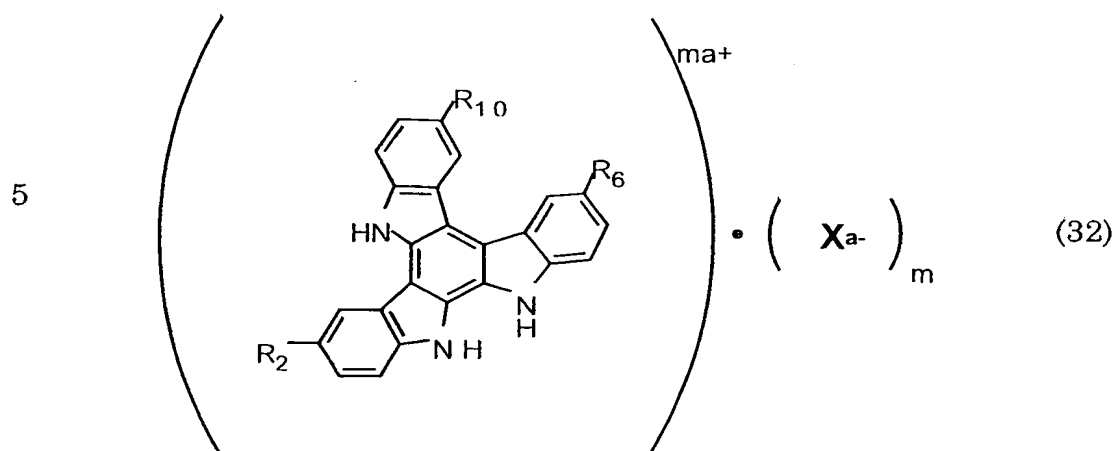
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール誘導体三量体積層構造体に関する。
- 15
- 20

本発明の第四十三の態様は、インドール誘導体三量体が前記第一～第五の態様のいずれかに記載の方法により製造され得る、前記第四十二の態様に記載のインドール誘導体三量体積層構造体に関する。

25

本発明の第四十四の態様は、インドール誘導体三量体が前記第六～第三十七の態様のいずれかに記載のものである、前記第四十二の態様に記載のインドール誘導体三量体積層構造体に関する。

本発明の第四十五の態様は、下記一般式 (32)



10

(式中、 $R_2$ 、 $R_6$ 、および $R_{10}$ のすべてがシアノ基あるいはカルボン酸基で置換されており、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-5-カルボニトリル三量体あるいはインドール-5-カルボン酸三量体である、前記第

15

20 四十二または第四十三の態様に記載のインドール誘導体三量体積層構造体に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1におけるインドール-6-カルボニトリル三量体のIRチャートである。

25 図2は、実施例2におけるインドール-5-カルボニトリル三量体のIRチャートである。

図3は、実施例3における6-ニトロインドール三量体のIRチャートである。

図4は、実施例4における6-フルオロインドール三量体のIRチャートである。

図5は、実施例6における5-フルオロインドール三量体のIRチャートである。

図6は、実施例2におけるインドール-5-カルボニトリル三量体のNMRチャートである。

5 図7は、実施例4における6-フルオロインドール三量体のNMRチャートである。

図8は、実施例12におけるインドール-5-カルボン酸三量体のNMRチャートである。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明の方法で用いられる一般式(1)で示されるインドール誘導体(イ)は、具体的には、インドール、4-メチルインドール、5-メチルインドール、6-メチルインドール、7-メチルインドール、4-エチルインドール、5-エチルインドール、6-エチルインドール、7-エチルインドール、4-n-プロピルインドール、5-n-プロピルインドール、6-n-プロピルインドール、7-n-プロピルインドール、4-i s o-プロピルインドール、5-i s o-プロピルインドール、6-i s o-プロピルインドール、7-i s o-プロピルインドール、4-n-ブチルインドール、5-n-ブチルインドール、6-n-ブチルインドール、7-n-ブチルインドール、4-s e c-ブチルインドール、5-s e c-ブチルインドール、6-s e c-ブチルインドール、7-s e c-ブチルインドール、4-t-ブチルインドール、5-t-ブチルインドール、6-t-ブチルインドール、7-t-ブチルインドールなどのアルキル基置換インドール類、4-メトキシインドール、5-メトキシインドール、6-メトキシインドール、7-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-エトキシインドール、6-エトキシインドール、7-エトキシインドール、4-n-プロボキシインドール、5-n-プロボキシインドール、6-n-プロボキシインドール、7-n-プロボキシインドール、4-i s o-プロボキシインドール、5-i s o-プロボキシインドール、6-i s o-プロボキシインドール、7-i s o-プロボキシインドール、4-n-ブトキシインドール、5-n-ブトキシインドール、6-n-ブトキシインドール、7-n-ブトキシインドール、4-s e c
- 15
- 20
- 25

- ーブトキシインドール、5-sec-ブトキシインドール、6-sec-ブトキシインドール、7-sec-ブトキシインドール、4-t-ブトキシインドール、5-t-ブトキシインドール、6-t-ブトキシインドール、7-t-ブトキシインドールなどのアルコキシ基置換インドール類、4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-アセチルインドール、7-アセチルインドールなどのアシル基置換インドール類、インドール-4-カルバルデヒド、インドール-5-カルバルデヒド、インドール-6-カルバルデヒド、インドール-7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸、インドール-5-カルボン酸、インドール-6-カルボン酸、インドール-7-カルボン酸などのカルボン酸基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸メチル、インドール-5-カルボン酸メチル、インドール-6-カルボン酸メチル、インドール-7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸、インドール-5-スルホン酸、インドール-6-スルホン酸、インドール-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸メチル、インドール-5-スルホン酸メチル、インドール-6-スルホン酸メチル、インドール-7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-カルボニトリル、インドール-5-カルボニトリル、インドール-6-カルボニトリル、インドール-7-カルボニトリルなどのシアノ基置換インドール類、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドールなどのヒドロキシ基置換インドール類、4-ニトロインドール、5-ニトロインドール、6-ニトロインドール、7-ニトロインドールなどのニトロ基置換インドール類、4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-アミノインドール、7-アミノインドールなどのアミノ基置換インドール類、4-カルバモイルインドール、5-カルバモイルインドール、6-カルバモイルインドール、7-カルバモイルインドールなどのアミド基置換インドール類、4-フルオロインドール、5-フルオロインドール、6-フルオロインドール、7-フルオロインドール、4-クロロインドール、5-クロロインドール、6-クロロインドール、7-クロロインドール、4-ブロモインドール、5-ブロモイン

ドール、6-ブロモインドール、7-ブロモインドール、4-ヨードインドール、5-ヨードインドール、6-ヨードインドール、7-ヨードインドールなどのハロゲン基置換インドール類などを挙げることができる。

このなかでアシル基置換インドール類、カルボン酸基置換インドール類、シア  
5 ノ基置換インドール類、ニトロ基置換インドール類、フルオロ基置換インドール類などが実用上好ましい。

本発明で用いる酸化剤（B）には、特に限定されないが、例えば塩化第二鉄六水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄九水和物、硫酸第二鉄 n 水和物、硫酸第二鉄アンモニウム十二水和物、過塩素酸第二鉄 n 水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二鉄、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テ  
10 トラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過酸化水素、オゾン、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム、硫酸四アンモニウムセリウム（IV）二水和物塩化第二鉄六水和物、臭素、ヨウ素などが包含される。好ましくは、酸化剤（B）は塩化第二鉄六水和  
15 物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄九水和物、硫酸第二鉄 n 水和物、硫酸第二鉄アンモニウム十二水和物、過塩素酸第二鉄 n 水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二鉄、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過ヨウ素酸カリウム、過酸化水素、オゾンである。より好ましくは、  
20 酸化剤（B）は、塩化第二鉄六水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄九水和物、硫酸第二鉄 n 水和物、硫酸第二鉄アンモニウム十二水和物、過塩素酸第二鉄 n 水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二鉄、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、過硫酸アンモニウム、オゾンであり、その中でも、塩化第二鉄六水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄九水和物、硫酸第二鉄 n 水和物、硫酸第二鉄アンモニウム十二水和物、過塩素酸第二鉄 n 水和物、テトラフル  
25 オロホウ酸第二鉄、過硫酸アンモニウム、オゾンが最も実用上好ましい。なお、これらの酸化剤はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で併用して用いてもよい。

本発明で用いるインドール誘導体（A）と、酸化剤（B）とのモル比は、



(A) : (B) = 1 : 0.5 ~ 100、好ましくは 1 : 1 ~ 50 で用いられる。ここで、酸化剤の割合が低いと反応性が低下して原料が残存し、逆にその割合があまり高いと生成した三量体を過酸化して、生成物の劣化を引き起こすことがある。

- 5 本発明の方法で用いる有機溶媒 (C) には、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、γ-ブチラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ニトロメタン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチル
- 10 スルホキシド、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが包含される。なお、これらの有機溶媒 (C) はそれぞれ単独で用いても、また 2 種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。これらの溶媒のなかでは、アセトン、アセトニトリル、1, 4-ジオキサン、γ-ブチラクトン、N, N-ジメチルホルムアミ
- 15 ドなどが好ましく、とくにアセトニトリルが実用上もっとも好ましい。

さらに本発明では、反応時のインドール誘導体 (A) の濃度は、有機溶媒 (C) に対して 0.01 質量%以上、好ましくは 0.1 ~ 50 質量%、より好ましくは 1 ~ 30 質量%の範囲である。

- また、本発明の方法では水と有機溶媒 (C) を共存させて反応させることが好ましい。前記インドール誘導体 (A) と、水との好ましい使用モル比は、
- (A) : 水 = 1 : 1000 ~ 1000 : 1、より好ましくは 1 : 100 ~ 100 : 1 で用いられる。ただし、酸化剤が結晶水を持っている場合は、その結晶水量も水として計量する。ここで、水の割合が低いと反応が暴走して三量体を過酸化して構造劣化すると同時に、三量体に対してドーパントとなる  $X^{a-}$  が効率良くドー
- 25 プできない場合があり、導電率が低下することがある。逆にその割合が高すぎると酸化反応の進行を妨げて反応収率が低下することがある。

本発明の製造法における反応温度は、-20 ~ 120℃の範囲が好ましく、より好ましくは 0 ~ 100℃の範囲である。-20℃以下では酸化反応の進行が極めて遅く、三量体に対してドーパントとなる  $X^{a-}$  が効率良くドーブできない場

合があり、導電率が低下することがある。また 120℃以上では三量体の構造劣化が進行し、導電性が低下する傾向にある。

また、本発明の製造法における反応方法は任意に選ぶことができるが、インドール誘導体 (A) と有機溶媒 (C) の溶液中に、酸化剤 (B) と水の溶液或いは  
5 酸化剤 (B) と水と有機溶媒 (C) の溶液を添加する方法が好ましく用いられる。この時、酸化剤 (B) と水及び／または有機溶媒 (C) は混合して添加してもよいし、分別して添加してもよい。酸化剤 (B) 及び／または水及び／または有機溶媒 (C) の添加時間は特に限定されないが、通常は、15分以上であり、好ましくは30～720分、より好ましくは30～180分である。15分未満の時  
10 間で酸化剤 (B) と水及び／または有機溶媒 (C) を添加すると、反応混合物中に含まれる水の影響により酸化反応の進行度が著しく低下し、収率の低下が起こることがあり、添加時間を著しく長くしても生産性が低下するのみで効果の増大は望めない。

本発明における反応液の pH は特に限定されないが、7 未満の酸性条件下の範囲で行うのが好ましく、より好ましくは2以下の範囲、特に好ましくは1未満が適用される。ここで pH が7以上の条件下で反応させると、酸化反応の進行が悪く収率が低下すると同時に、三量体に対してドーパントとなる  $X^{a-}$  が効率良くドーブできない場合があり、得られる三量体の導電率が低下する傾向にある。

本発明の製造法で得られるインドール誘導体三量体中の  $X^{a-}$  はドーパントで  
20 あり、重合中の酸化剤に由来するプロトン酸の陰イオンである。具体的には、 $X^{a-}$  は、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン  
25 酸イオン等の1～3価の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、硫酸イオン、ほうフッ化イオンなどの1～2価の陰イオンである。最も好ましくは、 $X^{a-}$  は塩素イオンなどの一価の陰イオンである。例えば、酸化剤 (ロ) として無水塩化第二鉄を選んで重合を行った場合、インドール誘導体三量体中のドーパント  
 $X^{a-}$  は塩素イオンとなり、トリフルオロ酢酸第二銅を用いて重合を行った場合

は、ドーパント $X^{a-}$ はトリフルオロ酢酸イオンとなる。

本発明の製造法で得られるインドール誘導体三量体は、酸化剤として過酸化水素やオゾンを用いる場合以外はドーブ型のインドール誘導体三量体であり、その三量体単位に対するドーパント $X^{a-}$ のモル比（ドーブ率） $m$ は0.001～0.5である。酸化剤として過酸化水素やオゾンなどを用いるとドーブ率 $m=0$ の脱ドーブ型のインドール三量体となる。

本発明のインドール誘導体三量体を電池、コンデンサ等の電極に使用する場合、サイクル特性が良好であることが必要不可欠である。サイクル特性はドーパント $X^{a-}$ の種類によってその優劣が影響する。サイクル特性が良好なインドール誘導体三量体を与えるドーパント $X^{a-}$ は、1～3価の陰イオンであり、好ましくは1～2価の陰イオンであり、最も好ましくは、1価の陰イオンである塩素イオン、2価の陰イオンである硫酸イオンである。

また、本発明の $X^{a-}$ 成分の存在下における反応方法により得られ得るインドール誘導体三量体は、従来から各種導電性ポリマー、電荷移動錯体の脱ドーブ工程として公知の方法、すなわち、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ性溶液中に導電性ポリマー、電荷移動錯体を懸濁させてドーパント $X^{a-}$ を除去する方法、により脱ドーブ型のインドール誘導体三量体（すなわち、ドーブ率 $m=0$ ）を容易に生成することができる。脱ドーブ型のインドール誘導体三量体は、再度任意種類、任意の量のドーブ剤による処理により任意のドーパントを任意のドーブ率だけ有するドーブ型のインドール誘導体三量体に容易に変換することができる。例えば、塩素イオン以外の対イオンを有する酸化剤で重合したドーブ型インドール誘導体三量体を、水酸化ナトリウム溶液で脱ドーブして脱ドーブ型のインドール誘導体三量体とした後、それを塩酸水溶液に再懸濁させることで、塩素ドーブ型インドール誘導体三量体へと誘導することも可能である。

特に、4-ニトロインドール誘導体三量体、6-ニトロインドール誘導体三量体、7-ニトロインドール誘導体三量体、インドール-4-カルボニトリル誘導体三量体、インドール-6-カルボニトリル誘導体三量体、インドール-7-カルボニトリル誘導体三量体、インドール-4-カルボン酸誘導体三量体、インド

- ールー 6-カルボン酸誘導体三量体、インドールー 7-カルボン酸誘導体三量体、  
インドールー 4-カルバルデヒド誘導体三量体、インドールー 5-カルバルデヒ  
ド誘導体三量体、インドールー 6-カルバルデヒド誘導体三量体、インドールー  
7-カルバルデヒド誘導体三量体、4-カルバモイルインドール誘導体三量体、  
5 5-カルバモイルインドール誘導体三量体、6-カルバモイルインドール誘導体  
三量体、7-カルバモイルインドール誘導体三量体、4-ブロモインドール誘導  
体三量体、6-ブロモインドール誘導体三量体、7-ブロモインドール誘導体三  
量体、4-フルオロインドール誘導体三量体、6-フルオロインドール誘導体三  
量体、7-フルオロインドール誘導体三量体、4-アセチルインドール誘導体三  
10 量体、5-アセチルインドール誘導体三量体、6-アセチルインドール誘導体三  
量体、および7-アセチルインドール誘導体三量体は、本発明の製造法により高  
収率で操作性よく工業的に有利に製造できるうえ、従来知られているインドール  
誘導体三量体と比較して、高い酸化還元電位を有し、またサイクル特性が極めて  
良好である。
- 15 これらの本発明の製造法で得られ得る新規なインドール誘導体三量体は、前述  
のようにドーブ率 $m=0.001\sim0.5$ のドーブ型であるが、前記脱ドーブ法  
により容易に対応する脱ドーブ型のインドール誘導体三量体（ドーブ率 $m=0$ ）  
となり、さらには、再ドーブにより任意のドーパントとドーブ率を選ぶことによ  
り所望の特性を有するドーブ型インドール誘導体三量体の調製が可能である。
- 20 また、反応終了後に生成したインドール誘導体三量体に対して、酸性溶液を用  
いてドーピング処理を行うことで、ドーブ率を向上させ導電性を向上させること  
ができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-ト  
ルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸およびこれらの骨格を有する  
誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ  
25 （2-アクリルアミド-2-メチルプロパン）スルホン酸、ポリビニル硫酸およ  
びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有  
機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ  
単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

また、本発明の方法により得られたインドール誘導体三量体を、インドール誘

- 導体三量体単独の導電性組成物として、あるいは導電補助剤として各種カーボン、あるいは添加剤としてコロイダルシリカ、各種バインダーと混練・複合させてインドール誘導体三量体複合体の導電性組成物として使用することができる。そのなかでも特に粒径0.1～50  $\mu\text{m}$ のインドール誘導体三量体の粒子を使用した
- 5 導電性組成物が好ましい。この粒径調製方法は特に限定されないが、一般的にはスラリー洗浄後にスプレードライを行うか、あるいは乾燥後の粉体を乳鉢、ボールミル、ブレンダー、超音波振動処理等で粉砕して行う。インドール誘導体三量体の粒径が50  $\mu\text{m}$ を超えたものを使用して前述の導電性組成物を成型すると、成型品の機械的強度が脆くなる傾向にある。
- 10 さらに、本発明のインドール誘導体三量体は、積層構造を有することにより導電機能が発現する。特に、インドール誘導体三量体が層間隔0.1～0.6 nm、より好ましくは0.35～0.60 nmである積層構造を有していることが望ましい。一般的に、超微細積層構造をもつ化合物は、剛性、強度、耐熱性などの物性が良好である。ただし、層間隔が0.1 nm未満であると積層構造が不安定と
- 15 なる傾向にある。また0.6 nmよりも層間隔が広がると、三量体相互間での電子ホッピング伝導に悪影響を与え、導電性が低下する傾向にある。

#### 実施例

以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものでない。

- 20 なお、本実施例において、NMR測定は、日本電子製JNM GX-270で、IRスペクトルは、パーキンエルマー製（モデル1600）の装置を用いてKBr法でそれぞれ測定した。また、元素分析測定は、サーモクエスト社製EA1110で測定した。導電率測定は、三菱化学製ロレスター計MCP-T350（四端子法）で測定した。電気化学的測定については、日亜計測社製ポテンシオ
- 25 スタット／ガルバノスタットNP-G-1051EHと、ポテンシャルスキャナーES-512Aを用いて測定した。さらに、X線回折解析（XRD）は、理学電機株式会社製RINT-1100（管球：CuK $\alpha$  X線）で、粒径分布測定は、Coulter社製LS130で測定した。

<実施例1>

- 200 ml の三ツロフラスコにアセトニトリル 10 ml を入れ、インドールー 6-カルボニトリル 1.42 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル 40 ml に対して、無水塩化第二鉄 16.2 g、水 5.4 g を溶解して 10 分間攪拌することにより行った。次に、インドールー 6-カルボニトリル溶液
- 5 に 30 分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、10 時間、60℃にて攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら黄色から緑色に変化し、pH は 1 未満であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-3, 8, 13-トリカルボニトリル、
- 10 (インドールー 6-カルボニトリル三量体) 1.01 g (収率 71%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.95 S/cm であった。元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.04</sub>N<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub> であった。

#### <実施例 2>

- 15 200 ml の三ツロフラスコにアセトニトリル 10 ml を入れ、インドールー 5-カルボニトリル 1.42 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル 40 ml に対して、無水塩化第二鉄 16.2 g、水 5.4 g を溶解して 10 分間攪拌することにより行った。次に、インドールー 5-カルボニトリル溶液に 30 分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、10 時間、60℃にて攪
- 20 拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら黄色から緑色に変化し、pH は 1 未満であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボニトリル、
- (インドールー 5-カルボニトリル三量体) 1.22 g (収率 86%) を得た。
- 25 得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.50 S/cm であった。元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.03</sub>N<sub>1.97</sub>Cl<sub>0.10</sub>)<sub>3</sub> であった。また、X 線回折結晶解析の結果、層間隔は 0.44 nm であった。

#### <実施例 3>

- 実施例 2 においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに 6-ニトロインドールを使用する以外は実施例 2 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより暗青色の 6, 11-ジヒドロ-3, 8, 13-トリニトロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、
- 5 (6-ニトロインドール三量体) 1.12 g (収率 79%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.83 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{8.00}H_{4.00}N_{2.02}O_{1.97}Cl_{0.15})_3$  であった。
- <実施例 4>

- 10 実施例 2 においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに 6-フルオロインドールを使用する以外は実施例 2 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより暗青色の 3, 8, 13-トリフルオロ-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(6-フルオロインドール三量体) 1.01 g (収率 71%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.76 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{8.00}H_{4.01}N_{0.99}F_{0.97}Cl_{0.16})_3$  であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は 0.38 nm であった。

<実施例 5>

- 20 実施例 2 において無水塩化第二鉄の代わりに無水塩化第二銅を使用する以外は実施例 2 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボニトリル、(インドール-5-カルボニトリル三量体) 1.12 g (収率 79%) を得た。得られた三量体を錠
- 25 剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.55 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{9.00}H_{4.03}N_{1.97}Cl_{0.11})_3$  であった。

<実施例 6>

200 ml の三ツロフラスコにアセトン 15 ml を入れ、5-フルオロインド

ール1. 62 gを溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトン55 mlに対して、無水塩化第二銅32.2 g、水12.9 gを溶解し、5分間攪拌した。次に、5-フルオロインドール溶液に2時間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、5時間、30℃にて攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら白色から紺色に変化した。反応溶液のpHは1未満であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトン次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、暗青色の2, 9, 14-トリフルオロ-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール、(5-フルオロインドール三量体) 1.04 g (収率64%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.88 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>8.00</sub>H<sub>3.95</sub>N<sub>1.10</sub>F<sub>0.96</sub>Cl<sub>0.10</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例7>

実施例6において5-フルオロインドールの代わりにインドール-5-カルボン酸を使用する以外は実施例6と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより淡緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a:2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体) 1.28 g (収率79%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.41 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>4.90</sub>N<sub>1.09</sub>O<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.11</sub>)<sub>3</sub>であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48 nmであった。

#### <実施例8>

200 mlの三ツロフラスコにジメチルホルムアミド15 mlを入れ、インドール1.42 gを溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はジメチルホルムアミド60 mlに対して、過硫酸アンモニウム11.4 g、水2.70 gを溶解し、15分間攪拌することにより行った。次に、インドール溶液に60分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、12時間、50℃にて攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら黄色から青緑色に変化した。反応溶液のpHは1未満であつ



た。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、ジメチルホルムアミド次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、青緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(インドール三量体) 1. 26 g (収率96%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0. 40 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>8.00</sub>H<sub>4.91</sub>N<sub>0.98</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.07</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例9>

実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに5-アセチルインドールを使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。緑色の2, 9, 14-トリアセチル-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(5-アセチルインドール三量体) 1. 01 g (収率71%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0. 76 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>10.00</sub>H<sub>6.97</sub>N<sub>0.99</sub>O<sub>0.99</sub>Cl<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例10>

実施例2において水5. 4 gを添加しないこと以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。緑茶色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボニトリル、(インドール-5-カルボニトリル三量体) 1. 22 g (収率86%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0. 40 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>4.01</sub>N<sub>1.99</sub>Cl<sub>0.07</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例11>

200 mlの三ツロフラスコにアセトン15 mlを入れ、5-フルオロインドール1. 35 gを溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトン55 mlに対して、無水塩化第二銅33. 6 g、水13. 5 gを溶解し、5分間攪拌することに

より行った。次に、5-フルオロインドール溶液に2時間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、5時間、40℃にて攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら白色から紺色に変化した。反応溶液のpHは1未満であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトン次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、暗

- 5 青色の2, 9, 14-トリフルオロ-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ  
[2, 3-a : 2', 3'-c]カルバゾール、(5-フルオロインドール三量  
体) 0.86 g (収率64%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型  
させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定  
したところ、0.88 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>8.00</sub>H<sub>3.95</sub>  
10 N<sub>1.10</sub>F<sub>0.96</sub>Cl<sub>0.10</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例12>

- 実施例11において5-フルオロインドールの代わりにインドール-5-カル  
ボン酸を使用する以外は実施例11と同様な方法で重合を行った。反応溶液の  
pHは1以下であった。これにより淡緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジイン  
15 ドロ[2, 3-a : 2', 3'-c]カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボ  
ン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体) 1.07 g (収率79%)を得た。  
得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状  
に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.41 S/cmであった。  
元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>4.90</sub>N<sub>1.09</sub>O<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.11</sub>)<sub>3</sub>であつ  
20 た。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48 nmであった。

#### <実施例13>

- 実施例11において5-フルオロインドールの代わりにインドール-7-カル  
バルデヒドを使用する以外は実施例11と同様な方法で重合を行った。反応溶液  
のpHは1未満であった。淡緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,  
25 3-a : 2', 3'-c]カルバゾール-4, 7, 12-トリカルバルデヒド、  
(インドール-7-カルバルデヒド三量体) 0.96 g (収率71%)を得た。  
得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状  
に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.70 S/cmであった。  
元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>4.90</sub>N<sub>1.09</sub>O<sub>0.98</sub>Cl<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>であつ

た。

#### <実施例 14>

200 ml の三ツロフラスコにクロロホルム 15 ml を入れ、インドール 1.17 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はクロロホルム 60 ml に対して、  
5 過硫酸アンモニウム 11.4 g、水 2.70 g を溶解し、15 分間攪拌することにより行った。次に、インドール溶液に 60 分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、12 時間、40℃にて攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら黄色から青緑色に変化した。反応溶液の pH は 1 未満であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、クロロホルム次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、青  
10 緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(インドール三量体) 1.04 g (収率 96%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.40 S/cm であった。元素分析の結果は (C<sub>8.00</sub>H<sub>4.91</sub>N<sub>0.98</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.07</sub>)<sub>3</sub> であった。また、  
15 X 線回折結晶解析の結果、層間隔は 0.37 nm であった。

#### <実施例 15>

200 ml の三ツロフラスコにアセトニトリル 15 ml を入れ、インドール-5-カルボン酸 1.61 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル 100 ml に対して、テトラフルオロホウ酸第二銅・n 水和物 (Cu : 20%  
20 含有) 47.4 g を溶解し、15 分間攪拌した。反応溶液の pH は 1 未満であった。次に、インドール-5-カルボン酸溶液に 60 分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、5 時間、30℃にて攪拌した。反応溶液は若干の発熱を伴いながら黄色から青緑色に変化した。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、青緑色の 6, 11-ジヒドロ-  
25 5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-2, 9, 14-トリカルボン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体) 1.43 g (収率 89%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.40 S/cm であった。元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.95</sub>N<sub>0.98</sub>O<sub>1.98</sub>

$(C_{10.13})_3$ であった。

#### <実施例 16>

200 ml の三ツ口フラスコにアセトニトリル 15 ml を入れ、6-アセチル  
インドール 1.59 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル 1  
5 00 ml に対して、無水塩化第二鉄 16.2 g、水 5.4 g を溶解し、15 分間  
攪拌することにより行った。次に、酸化剤溶液に 60 分間かけて、調製した 6-  
アセチルインドール溶液を滴下した後、5 時間、30℃にて攪拌した。反応溶液  
は若干の発熱を伴いながら黄色から青緑色に変化した。反応溶液の pH は 1 未満  
であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノール  
10 ルで洗浄し、乾燥して、青緑色の 3, 8, 13-トリアセチルー 6, 11-ジヒ  
ドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(6-  
アセチルインドール三量体) 1.11 g (収率 70%) を得た。得られた三量体  
を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四  
端子法にて導電率を測定したところ、0.90 S/cm であった。元素分析の結  
15 果は  $(C_{10.00}H_{6.99}N_{0.98}O_{0.98}C_{10.10})_3$  であった。

#### <実施例 17>

実施例 12 で合成したインドール-5-カルボン酸三量体 1.07 g を、10  
% 硫酸-メタノール水溶液 30 ml に懸濁させて、25℃、2 時間攪拌させた。  
桐山漏斗で吸引濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して、淡緑色の 6, 11-ジ  
20 ヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-2,  
9, 14-トリカルボン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体) 1.00 g  
を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1  
mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.55  
S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_9.00H_{4.90}N_{1.09}O_{1.98}$   
25  $C_{10.03}(SO_4)_{0.12})_3$  であった。

#### <実施例 18>

実施例 13 で合成したインドール-7-カルバルデヒド三量体 0.96 g を、  
5% p-トルエンスルホン酸 (以下、pTs) 50 ml に懸濁させて、25℃、  
2 時間攪拌させた。桐山漏斗で吸引濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して、淡

緑色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a : 2', 3'-c]  
カルバゾール-4, 7, 12-トリカルバルデヒド、(インドール-7-カルバ  
ルデヒド三量体) 0.90 gを得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型さ  
せて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定し  
5 たところ、0.95 S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>4.90</sub>  
N<sub>1.09</sub>O<sub>0.98</sub>Cl<sub>0.02</sub>(pTs)<sub>0.10</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例19>

実施例16で合成した6-アセチルインドール三量体1.11 gを、10%ポ  
リビニルスルホン酸(以下、PVs) 50 mlに懸濁させて、25℃、2時間攪  
10 拌させた。桐山漏斗で吸引濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して、青緑色の3,  
8, 13-トリアセチル-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a : 2', 3'-c]  
カルバゾール、(6-アセチルインドール三量体) 1.05 gを得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ  
1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.88 S/  
15 cmであった。元素分析の結果は(C<sub>10.00</sub>H<sub>6.99</sub>N<sub>0.98</sub>O<sub>0.98</sub>  
Cl<sub>0.02</sub>(PVs)<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例20>

実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに4-ニトロイン  
ドールを使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpH  
20 は1未満であった。これにより暗青色の6, 11-ジヒドロ-1, 10, 15-  
トリニトロ-5H-ジインドロ[2, 3-a : 2', 3'-c]カルバゾール、  
(4-ニトロインドール三量体) 1.15 g(収率81%)を得た。得られた三  
量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出し  
て四端子法にて導電率を測定したところ、0.58 S/cmであった。元素分析  
25 の結果は(C<sub>8.00</sub>H<sub>4.00</sub>N<sub>2.01</sub>O<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.16</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例21>

実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに7-ニトロイン  
ドールを使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpH  
は1未満であった。これにより暗青色の6, 11-ジヒドロ-4, 7, 12-トリ

リニトロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール、  
 (7-ニトロインドール三量体) 1.09 g (収率 77%) を得た。得られた三  
 量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出し  
 て四端子法にて導電率を測定したところ、0.85 S/cm であった。元素分析  
 5 の結果は  $(C_{8.00}H_{3.99}N_{2.01}O_{2.01}Cl_{0.12})_3$  であった。

#### <実施例 22>

実施例 2 においてインドール-5-カルボニトリルの代わりにインドール-4-  
 -カルボニトリルを使用する以外は実施例 2 と同様な方法で重合を行った。反応  
 溶液の pH は 1 未満であった。これにより暗青色の 6, 11-ジヒドロ-5H-  
 10 ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール-1, 10, 15-トリ  
 カルボニトリル、(インドール-4-カルボニトリル三量体) 1.10 g (収  
 率 77%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、  
 厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.75  
 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{9.00}H_{4.02}N_{1.97}$   
 15  $Cl_{0.10})_3$  であった。

#### <実施例 23>

実施例 2 においてインドール-5-カルボニトリルの代わりにインドール-7-  
 -カルボニトリルを使用する以外は実施例 2 と同様な方法で重合を行った。反応  
 溶液の pH は 1 未満であった。これにより暗青色の 6, 11-ジヒドロ-5H-  
 20 ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール-4, 7, 12-トリ  
 カルボニトリル、(インドール-7-カルボニトリル三量体) 1.10 g (収率  
 77%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、  
 厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.70  
 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{9.00}H_{4.00}N_{1.99}$   
 25  $Cl_{0.11})_3$  であった。

#### <実施例 24>

実施例 2 においてインドール-5-カルボニトリルの代わりにインドール-4-  
 -カルボン酸を使用する以外は実施例 2 と同様な方法で重合を行った。反応溶液  
 の pH は 1 未満であった。これにより暗青色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジイ

ンドロ [2, 3-a : 2', 3' - c] カルバゾール-1, 10, 15-トリカルボン酸、(インドール-4-カルボン酸三量体) 1.20 g (収率85%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.72 S/cmであった。元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.98</sub>N<sub>1.00</sub>O<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.13</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例 25>

実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりにインドール-6-カルボン酸を使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより暗青色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' - c] カルバゾール-3, 8, 13-トリカルボン酸、(インドール-6-カルボン酸三量体) 1.19 g (収率84%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.77 S/cmであった。元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.99</sub>N<sub>1.01</sub>O<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例 26>

実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりにインドール-7-カルボン酸を使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより暗青色の6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' - c] カルバゾール-4, 7, 12-トリカルボン酸、(インドール-7-カルボン酸三量体) 1.15 g (収率81%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.75 S/cmであった。元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.97</sub>N<sub>1.00</sub>O<sub>1.98</sub>Cl<sub>0.13</sub>)<sub>3</sub>であった。

#### <実施例 27>

実施例11において5-フルオロインドールの代わりにインドール-4-カルバルデヒドを使用する以外は実施例11と同様な方法で重合を行った。反応溶液

の pH は 1 未満であった。淡緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-1, 10, 15-トリカルバルデヒド、  
(インドール-4-カルバルデヒド三量体) 1.08 g (収率 80%) を得た。  
得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状  
5 に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.75 S/cm であった。  
元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.97</sub>N<sub>1.06</sub>O<sub>0.99</sub>Cl<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub> であつた。

#### <実施例 28>

実施例 11 において 5-フルオロインドールの代わりにインドール-5-カル  
10 バルデヒドを使用する以外は実施例 11 と同様な方法で重合を行った。反応溶液  
の pH は 1 未満であった。淡緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-2, 9, 14-トリカルバルデヒド、  
(インドール-5-カルバルデヒド三量体) 1.18 g (収率 87%) を得た。  
得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状  
15 に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.82 S/cm であった。  
元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.99</sub>N<sub>1.03</sub>O<sub>1.01</sub>Cl<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub> であつた。

#### <実施例 29>

実施例 11 において 5-フルオロインドールの代わりにインドール-6-カル  
20 バルデヒドを使用する以外は実施例 11 と同様な方法で重合を行った。反応溶液  
の pH は 1 未満であった。淡緑色の 6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール-3, 8, 13-トリカルバルデヒド、  
(インドール-6-カルバルデヒド三量体) 1.10 g (収率 81%) を得た。  
得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状  
25 に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.80 S/cm であった。  
元素分析の結果は (C<sub>9.00</sub>H<sub>4.99</sub>N<sub>1.02</sub>O<sub>1.01</sub>Cl<sub>0.11</sub>)<sub>3</sub> であつた。

#### <実施例 30>

実施例 6 において 5-フルオロインドールの代わりに 4-ブロモインドールを



使用する以外は実施例 6 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより淡緑色の 1, 10, 15-トリブロモ-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(4-ブロモインドール三量体) 1.20 g (収率 74%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.71 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{8.00}H_{3.97}N_{1.01}Br_{0.98}Cl_{0.10})_3$  であった。

#### <実施例 31>

実施例 6 において 5-フルオロインドールの代わりに 6-ブロモインドールを使用する以外は実施例 6 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより淡緑色の 3, 8, 13-トリブロモ-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(6-ブロモインドール三量体) 1.28 g (収率 79%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.73 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{8.00}H_{4.01}N_{1.01}Br_{0.99}Cl_{0.12})_3$  であった。

#### <実施例 32>

実施例 6 において 5-フルオロインドールの代わりに 7-ブロモインドールを使用する以外は実施例 6 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより淡緑色の 4, 7, 12-トリブロモ-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3'-c] カルバゾール、(7-ブロモインドール三量体) 1.32 g (収率 81%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.74 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{8.00}H_{3.99}N_{1.02}Br_{0.99}Cl_{0.14})_3$  であった。

#### <実施例 33>

実施例 6 において 5-フルオロインドールの代わりに 4-フルオロインドールを使用する以外は実施例 6 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより淡緑色の 1, 10, 15-トリフルオロ-6, 11-ジ

ヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール、(4-フルオロインドール三量体) 1.32 g (収率81%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.79 S/cmであった。元素分析の

- 5 結果は  $(C_{8.00}H_{3.99}N_{1.02}F_{0.99}Cl_{0.12})_3$  であった。

<実施例34>

実施例6において5-フルオロインドールの代わりに7-フルオロインドールを使用する以外は実施例6と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより淡緑色の4, 7, 12-トリフルオロ-6, 11-ジヒ

- 10 ドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール、(7-フルオロインドール三量体) 1.35 g (収率83%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.81 S/cmであった。元素分析の結果は  $(C_{8.00}H_{4.01}N_{1.01}F_{0.99}Cl_{0.14})_3$  であった。

- 15 <実施例35>

実施例16において6-アセチルインドールの代わりに4-アセチルインドールを使用する以外は実施例16と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより青緑色の1, 10, 15-トリアセチル-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール、

- 20 (4-アセチルインドール三量体) 1.30 g (収率82%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.80 S/cmであった。元素分析の結果は  $(C_{10.00}H_{6.99}N_{0.99}O_{0.97}Cl_{0.12})_3$  であった。

<実施例36>

- 25 実施例16において6-アセチルインドールの代わりに7-アセチルインドールを使用する以外は実施例16と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより青緑色の4, 7, 12-トリアセチル-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ [2, 3-a : 2', 3' -c] カルバゾール、(7-アセチルインドール三量体) 1.33 g (収率84%)を得た。得られた

三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.82S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>10.00</sub>H<sub>7.01</sub>N<sub>0.99</sub>O<sub>0.99</sub>Cl<sub>0.13</sub>)<sub>3</sub>であった。

<実施例37>

- 5 実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに4-カルバモイルインドールを使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより暗青色の1,10,15-トリアミド-6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール、(4-カルバモイルインドール三量体)1.10g(収率77%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.85S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>6.00</sub>N<sub>2.02</sub>O<sub>0.97</sub>Cl<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>であった。
- 10 <実施例38>

- 実施例2においてインドール-5-カルボニトリルの代わりに5-カルバモイルインドールを使用する以外は実施例2と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより暗青色の2,9,14-トリアミド-6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール、(5-カルバモイルインドール三量体)1.23g(収率87%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.95S/cmであった。元素分析の結果は(C<sub>9.00</sub>H<sub>5.99</sub>N<sub>2.02</sub>O<sub>0.98</sub>Cl<sub>0.15</sub>)<sub>3</sub>であった。
- 15 <実施例39>

- 実施例1.1において5-フルオロインドールの代わりに6-カルバモイルインドールを使用する以外は実施例1.1と同様な方法で重合を行った。反応溶液のpHは1未満であった。これにより暗青色の3,8,13-トリアミド-6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール、(6-カルバモイルインドール三量体)1.12g(収率83%)を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10mm、厚さ1mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.79S/cmであった。元
- 25

素分析の結果は  $(C_{9.00}H_{5.98}N_{2.00}O_{0.99}Cl_{0.12})_3$  であった。  
 <実施例 40>

実施例 11 において 5-フルオロインドールの代わりに 7-カルバモイルインドールを使用する以外は実施例 11 と同様な方法で重合を行った。反応溶液の pH は 1 未満であった。これにより暗青色の 4, 7, 12-トリアミド-6, 11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2, 3-a : 2', 3'-c]カルバゾール、  
 (7-カルバモイルインドール三量体) 1.07 g (収率 79%) を得た。得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.80 S/cm であった。元素分析の結果は  $(C_{9.00}H_{6.01}N_{1.99}O_{0.99}Cl_{0.13})_3$  であった。  
 比較例

前述の代表的な 3 種類のインドール誘導体三量体と、ポリアニリン (J. Polymer sci., Polymer Chem. Ed., 26, 1531 (1988))、ポリジチオジアニリン (特開平 10-265567) について、電気化学的測定 (サイクリックボルタンメトリー) を行い比較を行った。具体的には、3 種類のインドール誘導体三量体及びポリアニリン、ポリジチオジアニリン各々 500 mg について 100 ml の 1M-NaOH 水溶液に 20°C、2 時間懸濁させて、桐山漏斗で分離後、水洗、乾燥を行って、続いて 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、白金電極 (5 mm × 5 mm の表面積) に塗布後 100°C にてベークしてインドール誘導体三量体、ポリアニリン、ポリジチオジアニリン各薄膜電極を作製した。このようにして得られた各薄膜電極を作用電極とし、対電極を白金、参照電極を KCl 飽和カロメル電極 (SCE) とし、また、電解質は  $LiClO_4$  の水溶液 (0.2 M) を用いて、測定セルとした。各々薄膜電極について、-0.3 ~ 1.2 V (対 SCE) 間にてサイクルテストを実施し、得られたサイクリックボルタングラム及び記録された酸化還元電位  $E_0$ 、全還元容量を測定した。

測定した 5 種類の三量体について、酸化還元電位  $E_0$ 、全還元容量、サイクル特性の比較を表 1 に示す。

表 1

サンプル	酸化還元電位 $E_0$ (V)	全還元容量(C/g)	サイクル特性(%)
実施例2	1.00	330	85
実施例3	1.10	320	97
実施例4	0.95	350	93
実施例9	0.98	335	93
実施例12	1.05	315	88
実施例13	0.95	298	90
ポリアニリン	0.52	235	38
ポリジチオアニリン	0.60	260	50

ここでいうサイクル特性とは、1サイクル目での還元容量を100とした時の、10000サイクル目での還元容量の割合である。

## 5 強度比較

実施例2、4、および12に記載のインドール誘導体三量体をそれぞれブレンダー(WARNING COMMERCIAL社製HGB-SS型)で11000回×3分間粉砕処理した。粉砕処理前後の三量体について、粒径分布と、IR測定用ペレットの機械的強度の比較を表2に示す。

10 表 2

	粉砕工程	粒径分布( $\mu\text{m}$ )	機械的強度
実施例2	なし	4.0~450	$\Delta$
	あり	3.0~40	$\odot$
実施例4	なし	20~800	$\Delta$
	あり	0.15~25	$\bigcirc$
実施例12	なし	5.0~750	$\Delta$
	あり	0.20~50	$\bigcirc$

$\odot$ :非常に強い、 $\bigcirc$ :強い、 $\Delta$ :やや弱い

## 産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明により、導電性を有する酸化還元容量およびサイクル特性が良好なインドール誘導体の三量体の工業的製造法が提供できた。本発明の化学酸化法は大量生産を可能とし、一度に多量の三量体を取得でき、工業的生産に非常に適している。一方、従来の電解酸化では装置面の特殊性より、大量生産は達成しがたい。また電解反応と異なり、化学反応では最後の環化反応が、ルイス酸によるマイルドな条件での酸化的環化反応であり、三量体自身を過酸化するこ

とがないので、不純物の少ない、導電性の良好な三量体を取得することができる。

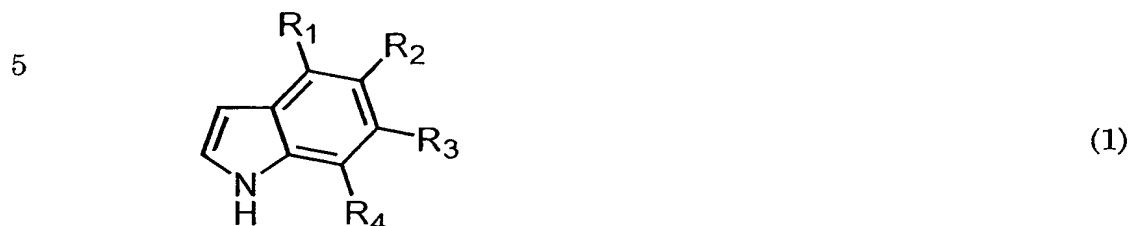
こうして得られたインドール誘導体三量体のなかで、4-ニトロインドール誘導体三量体、6-ニトロインドール誘導体三量体、7-ニトロインドール誘導体三量体、インドール-4-カルボニトリル誘導体三量体、インドール-6-カルボニトリル誘導体三量体、インドール-7-カルボニトリル誘導体三量体、インドール-4-カルボン酸誘導体三量体、インドール-6-カルボン酸誘導体三量体、インドール-7-カルボン酸誘導体三量体、インドール-4-カルバルデヒド誘導体三量体、インドール-5-カルバルデヒド誘導体三量体、インドール-6-カルバルデヒド誘導体三量体、インドール-7-カルバルデヒド誘導体三量体、

10 4-ブロモインドール誘導体三量体、6-ブロモインドール誘導体三量体、7-ブロモインドール誘導体三量体、4-フルオロインドール誘導体三量体、5-フルオロインドール誘導体三量体、6-フルオロインドール誘導体三量体、7-フルオロインドール誘導体三量体、4-カルバモイルインドール誘導体三量体、5-カルバモイルインドール誘導体三量体、6-カルバモイルインドール誘導体三量体、7-カルバモイルインドール誘導体三量体、4-アセチルインドール誘導体三量体、5-アセチルインドール誘導体三量体、6-アセチルインドール誘導体三量体、および7-アセチルインドール誘導体三量体は、従来知られているインドール誘導体三量体と比較して、導電性、酸化還元電位及び／または酸化還元容量、並びにサイクル特性が優れている。これらのインドール誘導体三量体は、

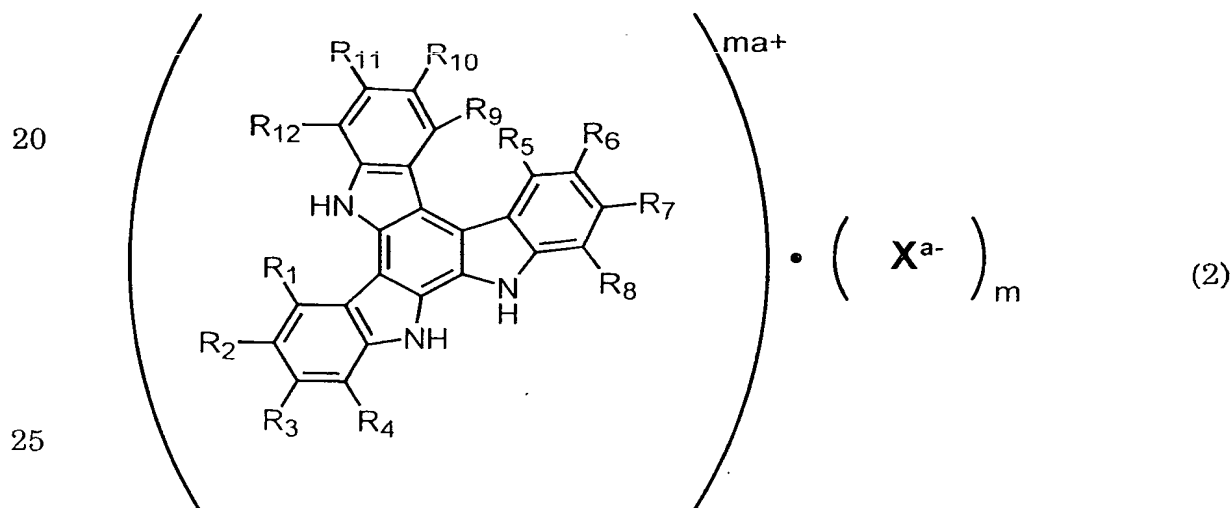
20 各種帯電防止、静電、コンデンサ、電池、EMIシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防錆剤、接着剤、繊維、帯電防止塗料、メッキプライマー、静電塗装の下地、電気防食等に幅広く適用可能である。

## 請求の範囲

## 1. 下記一般式 (1)



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、  
 10 炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または  
 分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分  
 岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐の  
 スルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およ  
 びハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。)で示さ  
 15 れる少なくとも一種のインドール誘導体 (A) を、少なくとも一種の酸化剤  
 (B) と少なくとも一種の有機溶媒 (C) を含む反応混合物中において反応する  
 ことを含む、下記一般式 (2)



(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、  
 炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または  
 分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分

岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、

- $X^{a-}$  は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、a は X のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、m は 0 ～ 0.5 である。) で示されるインドール誘導体三量体の製造方法。

2. 前記一般式 (1) で示される少なくとも一種のインドール誘導体 (A) と少なくとも一種の有機溶媒 (C) を含む溶液中に、少なくとも一種の酸化剤 (B) と少なくとも一種の有機溶媒 (C) と水を含む溶液を滴下して反応することを含む、前記一般式 (2) で示されるインドール誘導体三量体の製造方法。

- 15 3. 酸化剤 (B) が、無水塩化第二鉄、塩化第二鉄六水和物、硝酸第二鉄六水和物、硫酸第二鉄 n 水和物、硫酸第二鉄アンモニウム十二水和物、過塩素酸第二鉄 n 水和物、塩化第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、オゾン、及び過硫酸アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも一種である、請求項 1 または 2 記載のインドール誘導体三量体の製造方法。

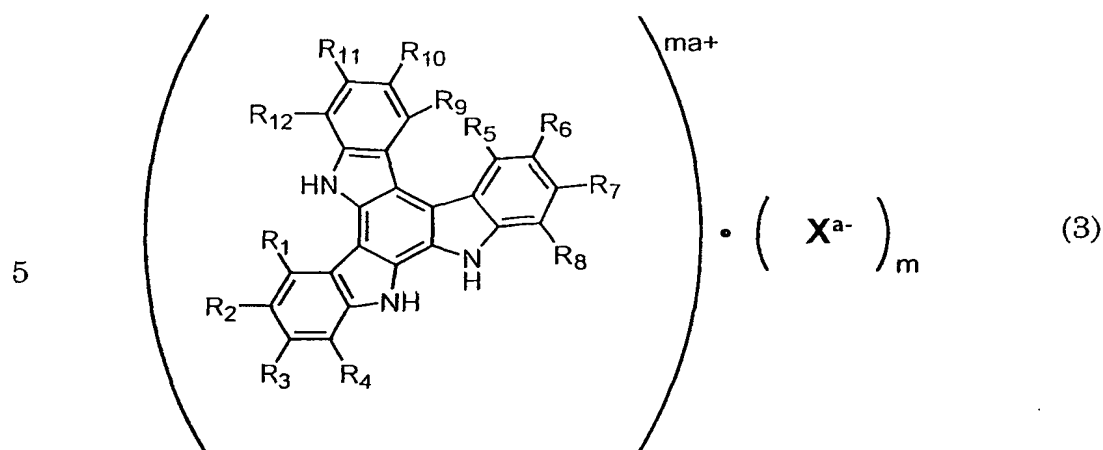
- 20 4. 有機溶媒 (C) がアセトニトリルである請求 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインドール誘導体三量体の製造方法。

5. 反応終了後に酸性溶液を用いてドーピング処理を行うことをさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のインドール誘導体三量体の製造方法。

6. 下記一般式 (3)

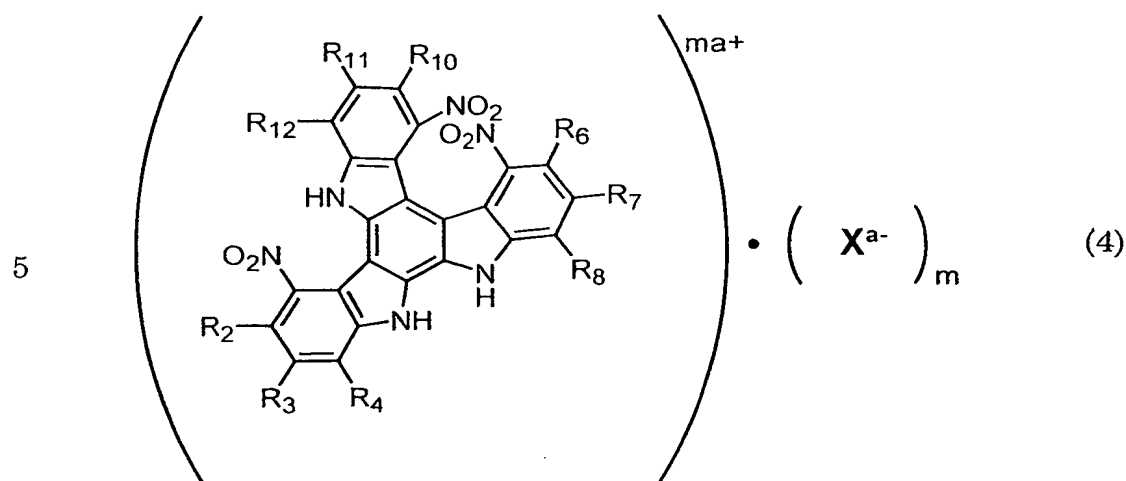


64



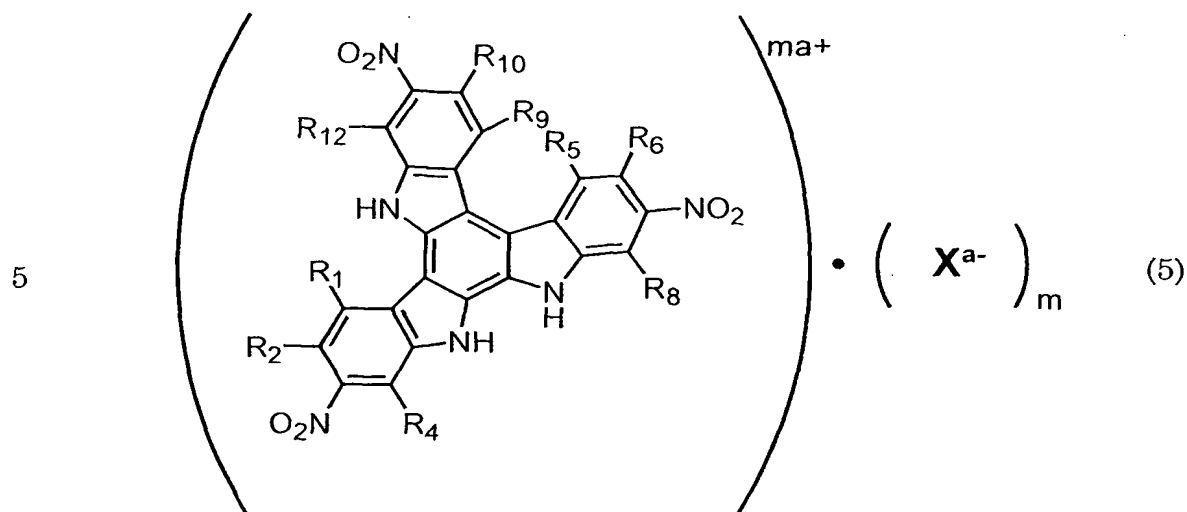
(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、  
 10 ただし $R_1 \sim R_{12}$ がすべて水素であるものを除き、または $R_2$ 、 $R_6$ 、および $R_{10}$ のすべてが同一の置換基で置換されていてかつその他がすべて水素であるものを除き、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、  
 15 ン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール誘導体三量体。

25 7. 下記一般式(4)



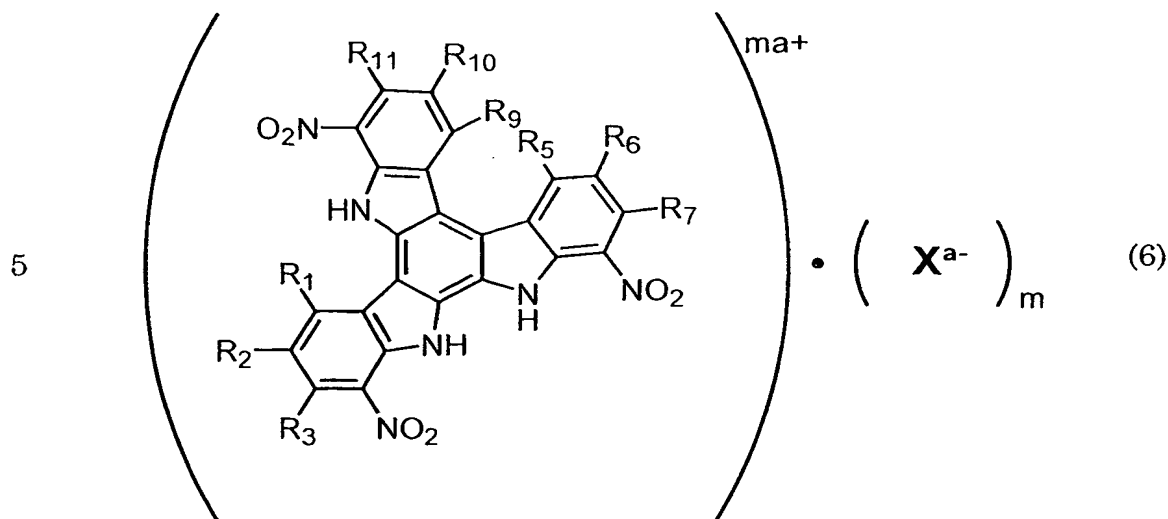
- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-ニトロインドール三量体誘導体。

8. 下記一般式(5)



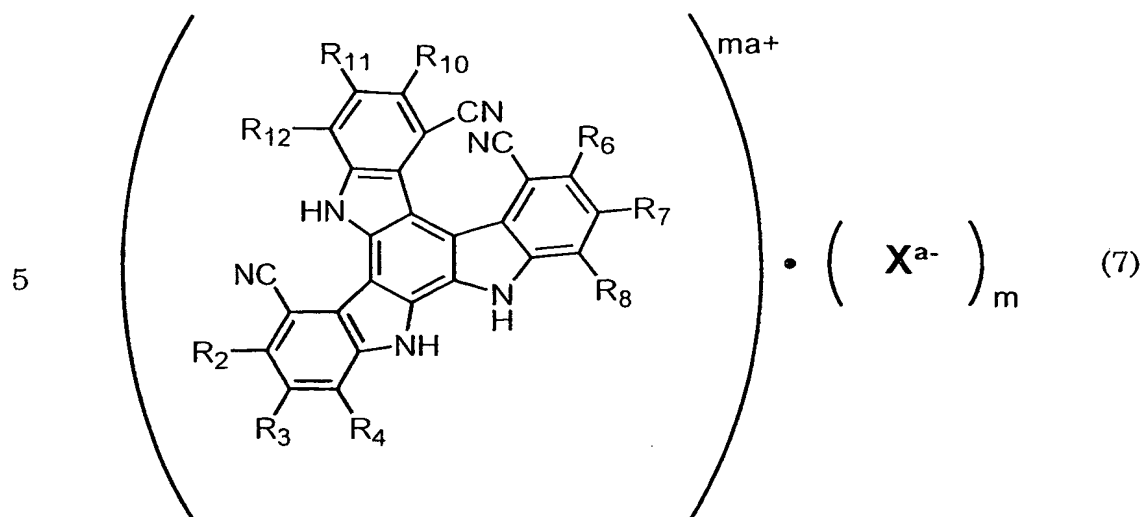
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、および $R_8 \sim R_{10}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアル  
15 コキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
20 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
25 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
6-ニトロインドール三量体誘導体。

9. 下記一般式(6)



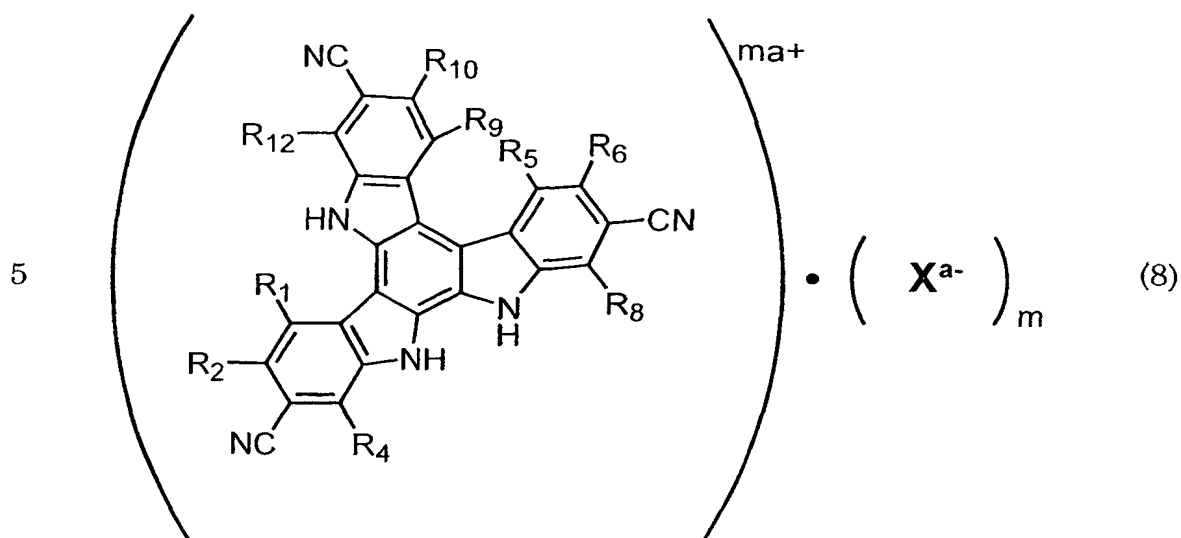
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアル  
15 コキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
20 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
25 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
7-ニトロインドール三量体誘導体。

10. 下記一般式(7)



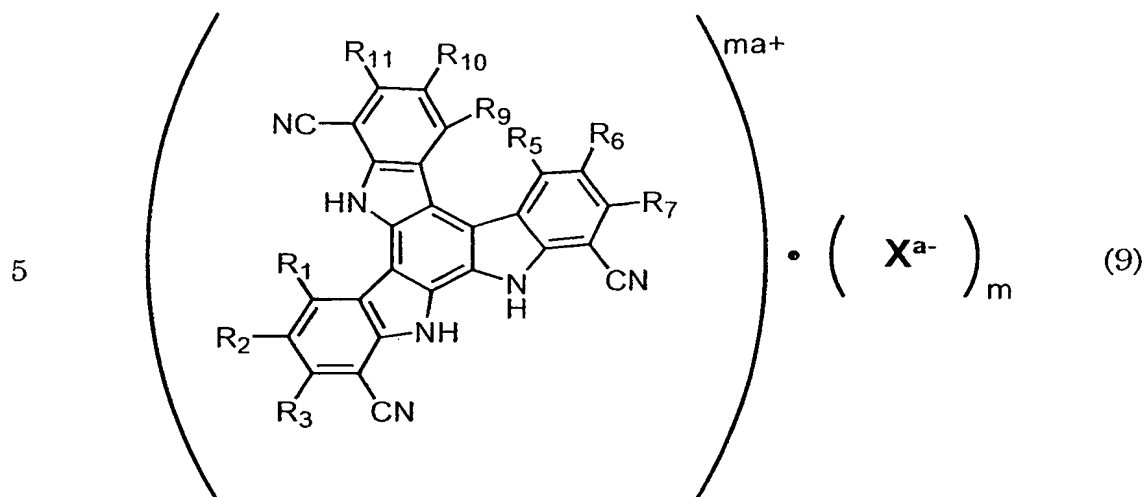
- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-4-カルボニトリル三量体誘導体。

11. 下記一般式(8)



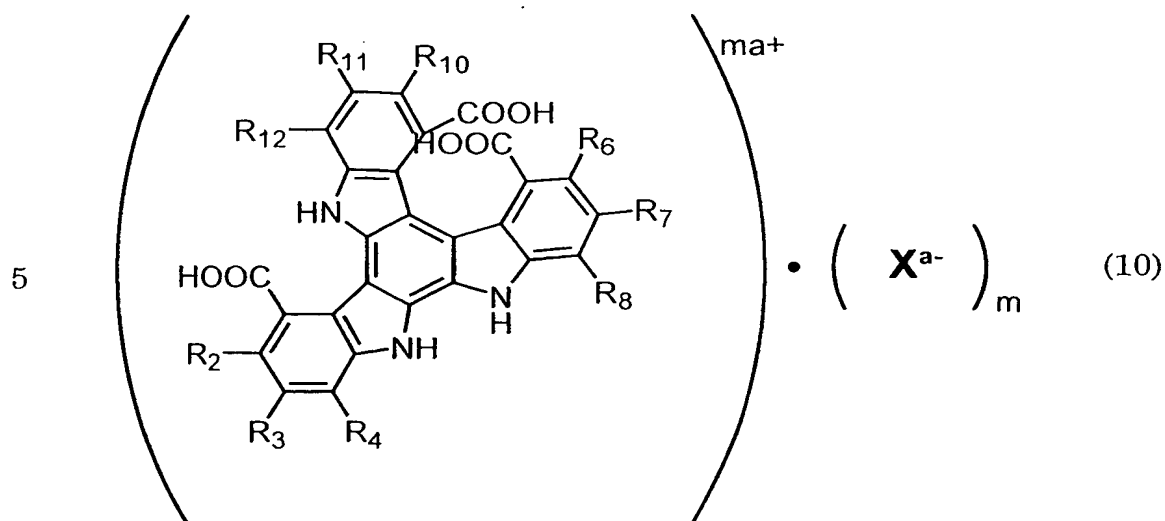
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-6-カルボニトリル三量体誘導体。
- 20

12. 下記一般式(9)



- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水
- 15 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、
- 20 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$ は 0 ～ 0.5 である。) で示されるインドール-7-カルボニトリル三量体誘導体。

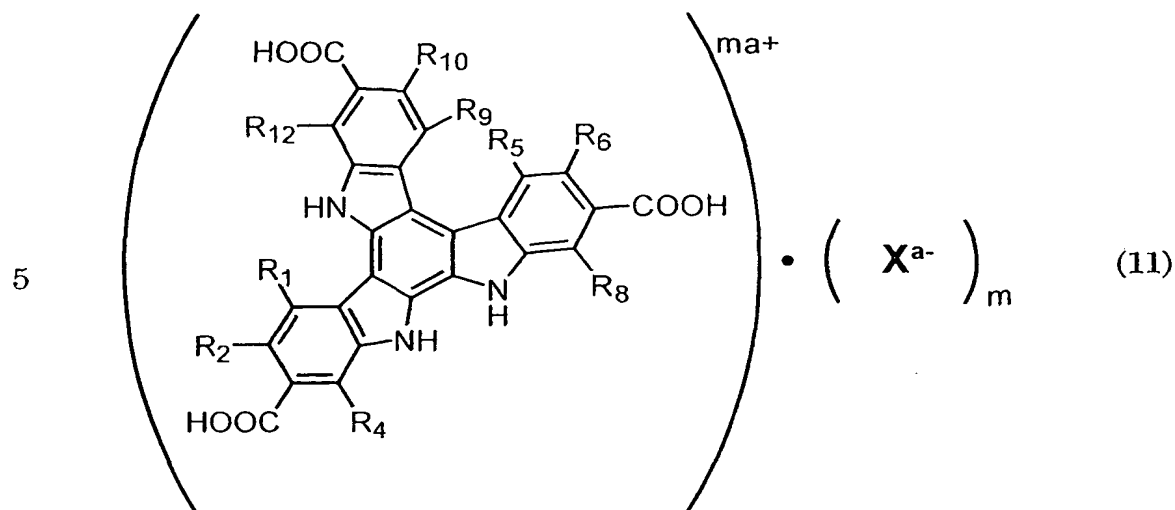
13. 下記一般式 (10)



- 10 (式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-4-カルボン酸三量体誘導体。

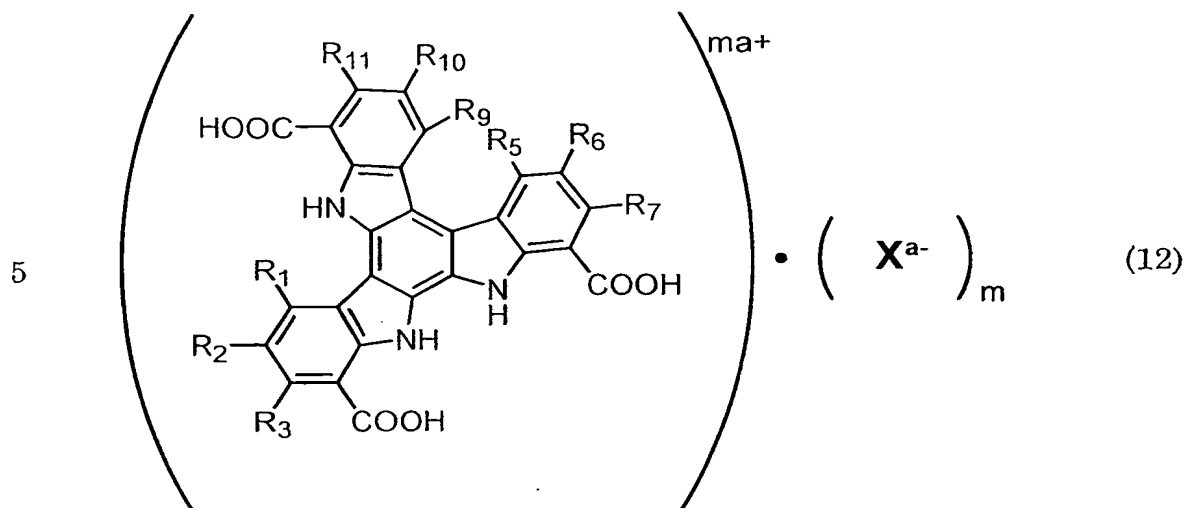
14. 下記一般式(11)





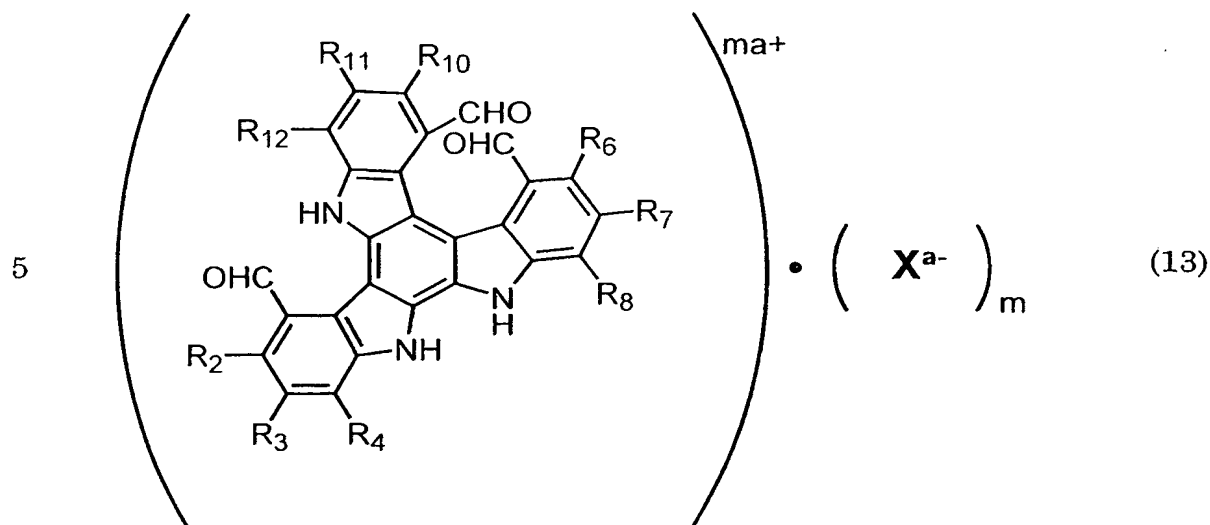
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-6-カルボン酸三量体誘導体。

15. 下記一般式(12)



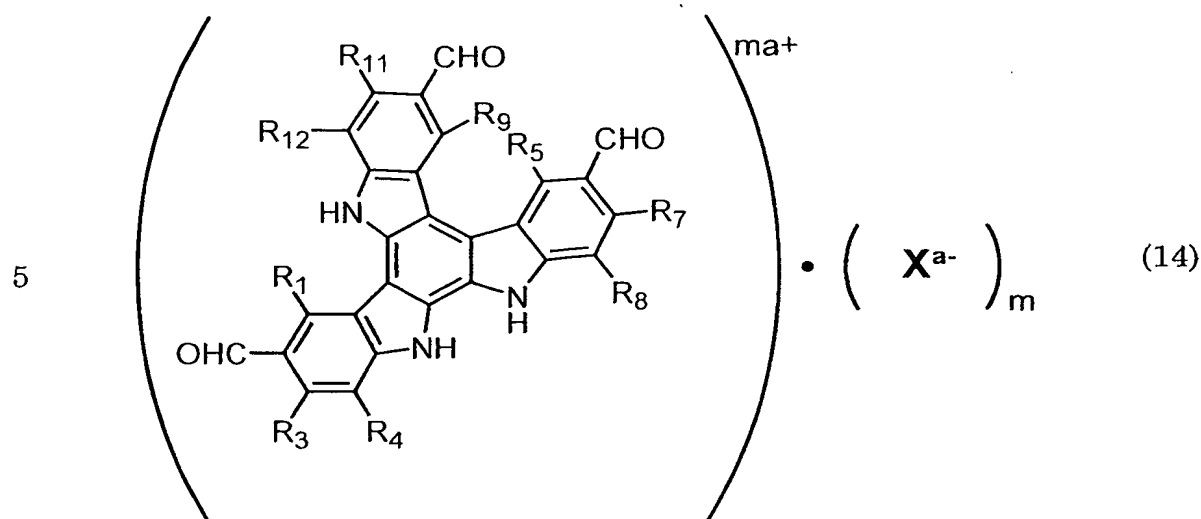
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアル  
15 コキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
20 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
インドール-7-カルボン酸三量体誘導体。

16. 下記一般式(13)



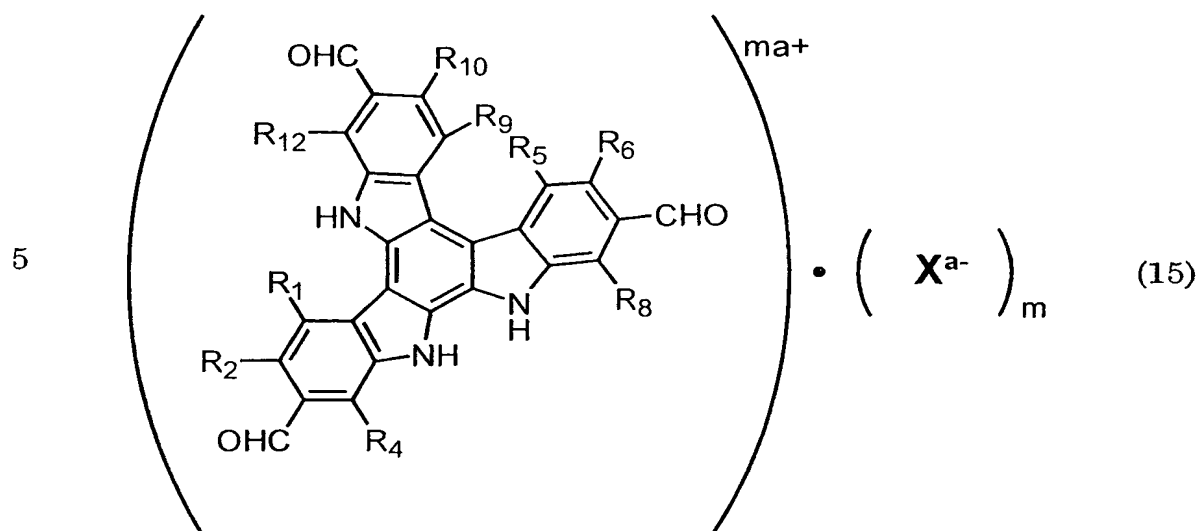
(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-4-カルバルデヒド三量体誘導体。

25 17. 下記一般式(14)



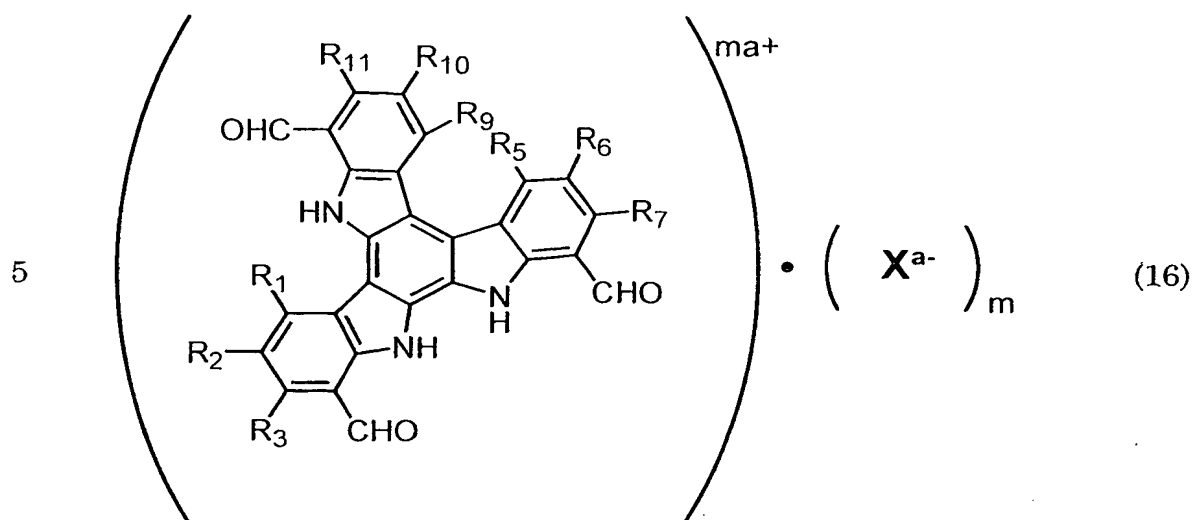
- 10 (式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、
- 15 水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンから
- 20 なる1～3個の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-5-カルバルデヒド三量体誘導体。

18. 下記一般式(15)



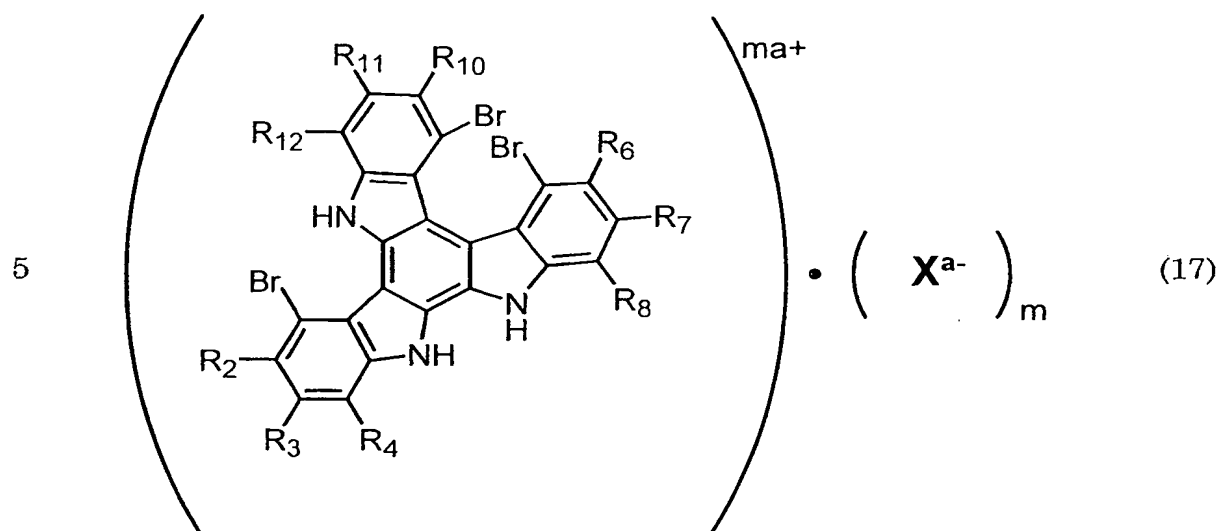
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオン群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-6-カルバルデヒド三量体誘導体。

25 19. 下記一般式(16)



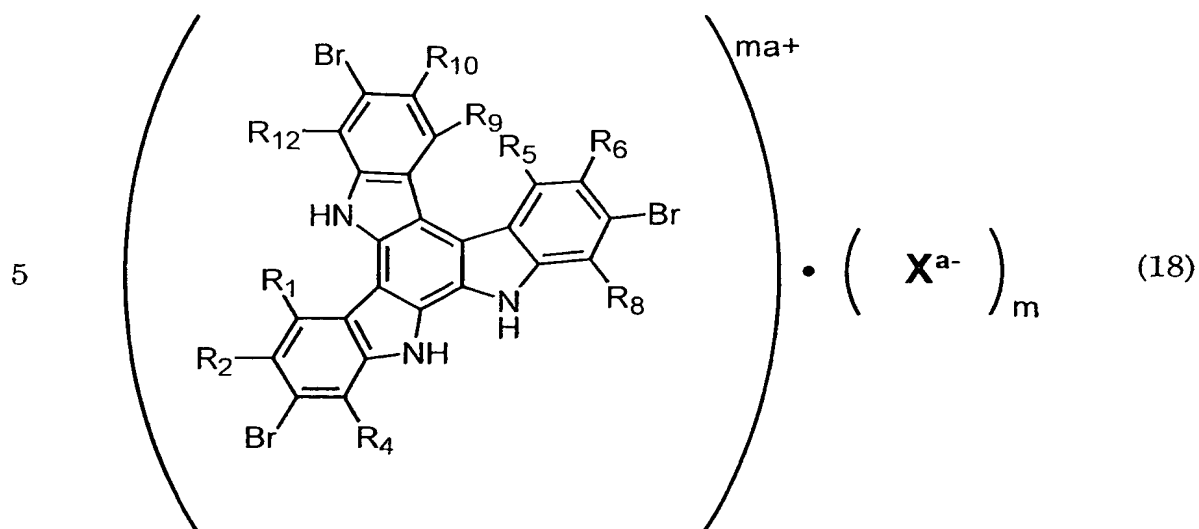
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のア  
ルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
15 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
20 トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
インドール-7-カルバルデヒド三量体誘導体。

20. 下記一般式(17)



(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-ブロモインドール三量体誘導体。

25 21. 下記一般式(18)

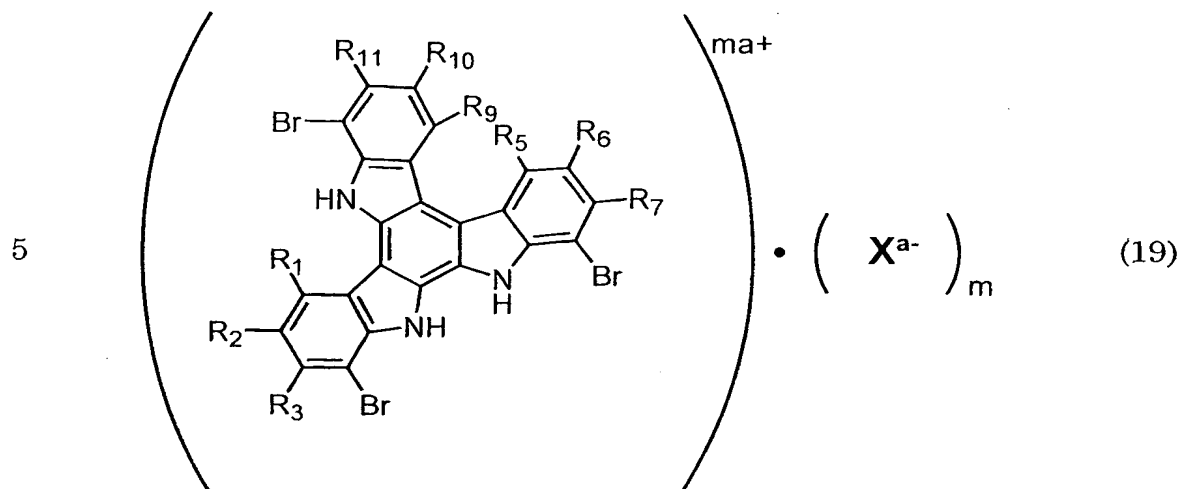


10

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-ブロモインドール三量体誘導体。

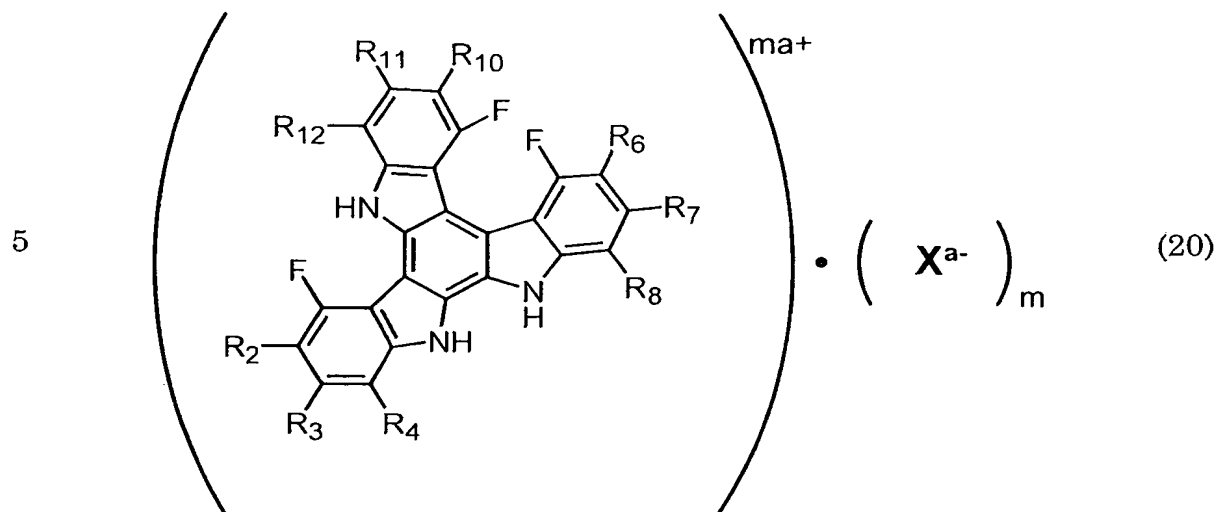
25 22. 下記一般式(19)





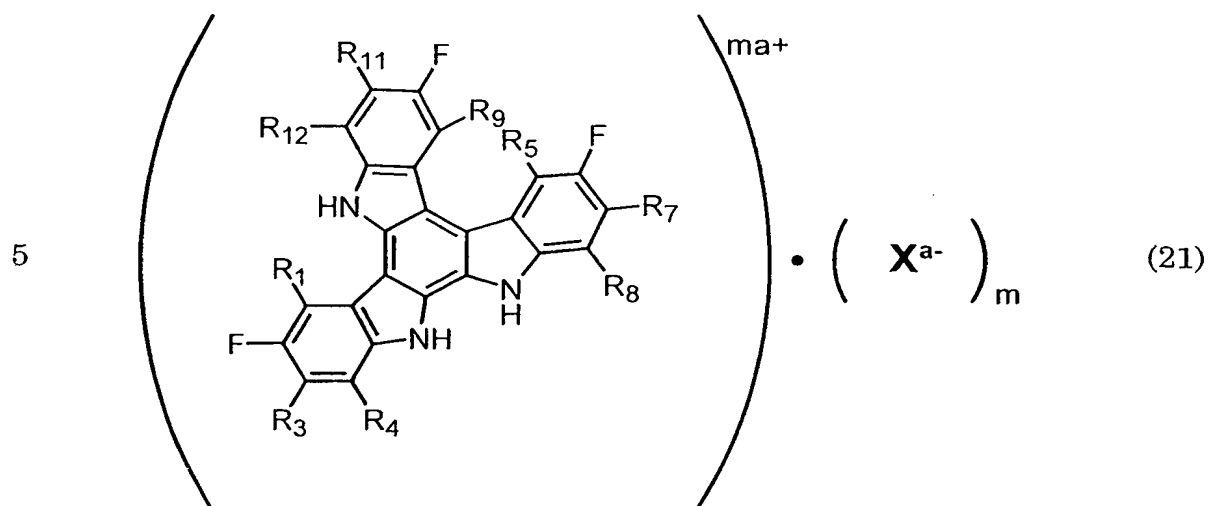
- 10 (式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数  
1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアル  
15 コキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カル  
ボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン  
酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水  
20 酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ  
独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨ  
ウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸  
イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、  
プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、  
トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1  
～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ の  
イオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される  
7-ブロモインドール三量体誘導体。

23. 下記一般式(20)



(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-フルオロインドール三量体誘導体。

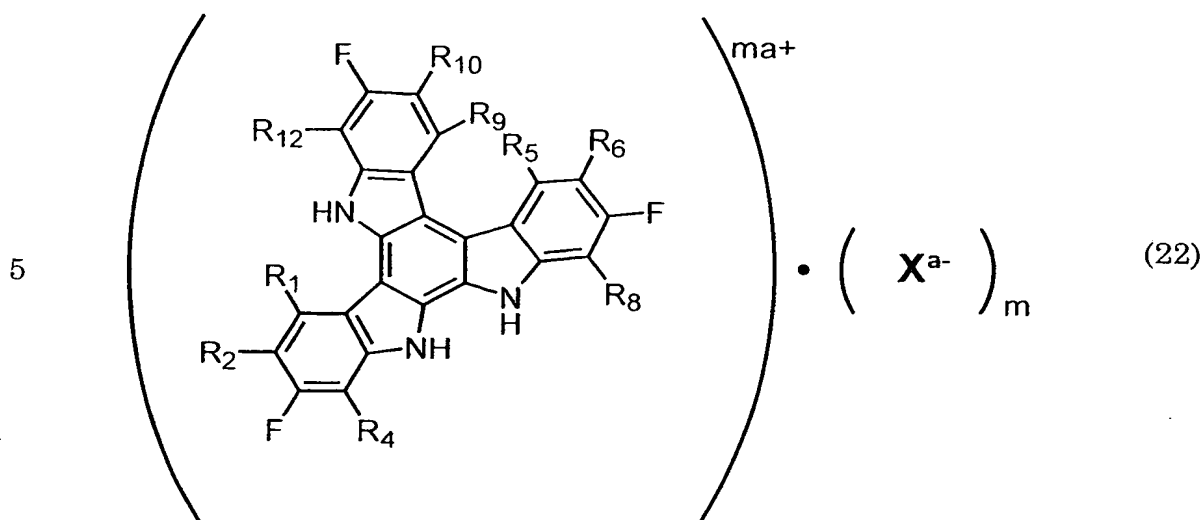
25 24. 下記一般式(21)



10

(式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、および $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される5-フルオロインドール三量体誘導体。

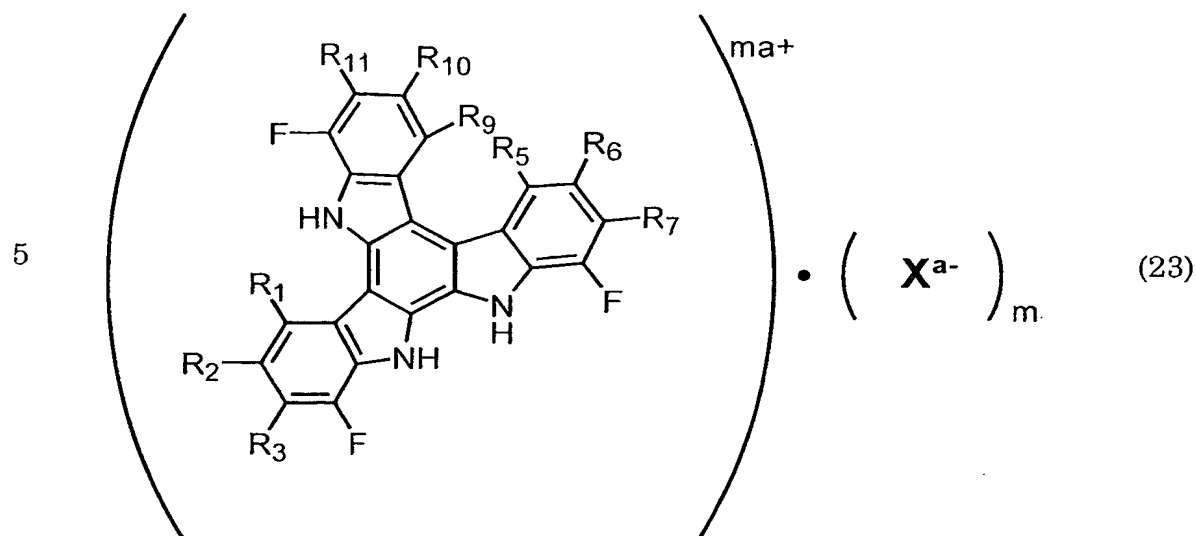
25 25. 下記一般式(22)



10

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基である。また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-フルオロインドール三量体誘導体。

25 26. 下記一般式(23)

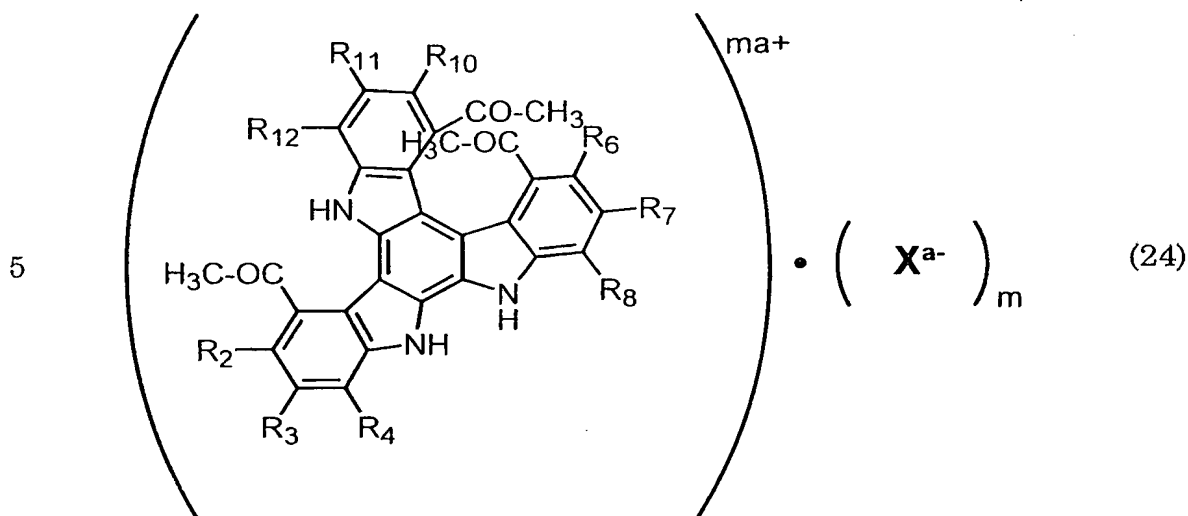


(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、

15

20 プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$  は 0 ～ 0.5 である。) で示される 7-フルオロインドール三量体誘導体。

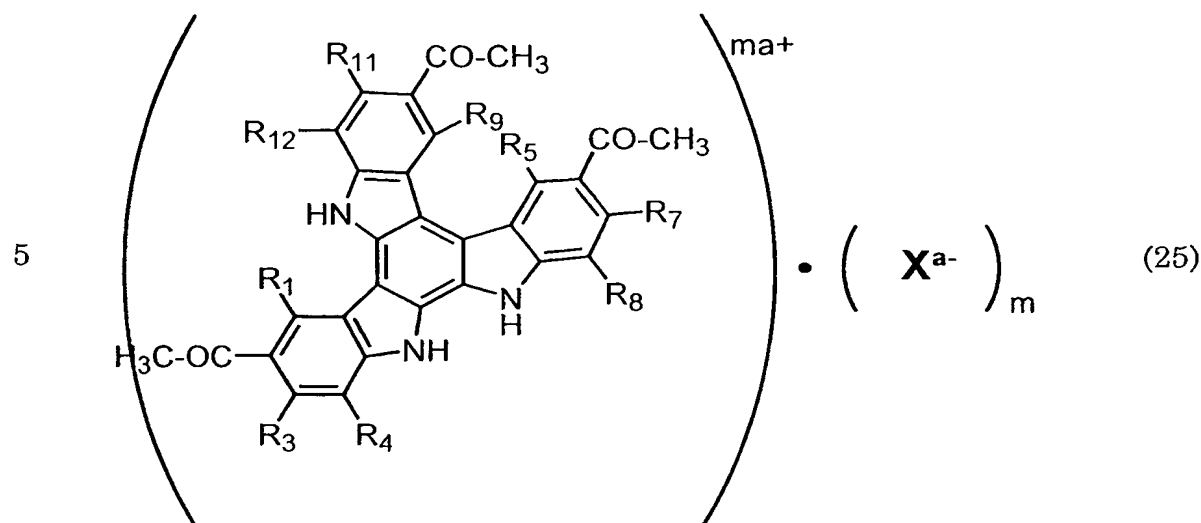
25 27. 下記一般式 (24)



10

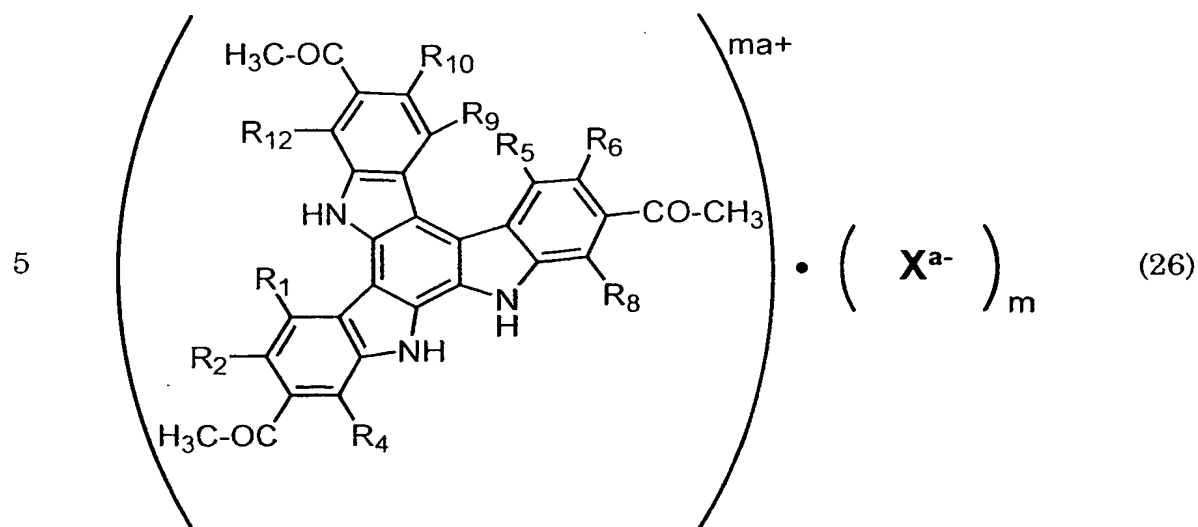
(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-アセチルインドール三量体誘導体。

25 28. 下記一般式(25)



(式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される5-アセチルインドール三量体誘導体。

25 29. 下記一般式(26)

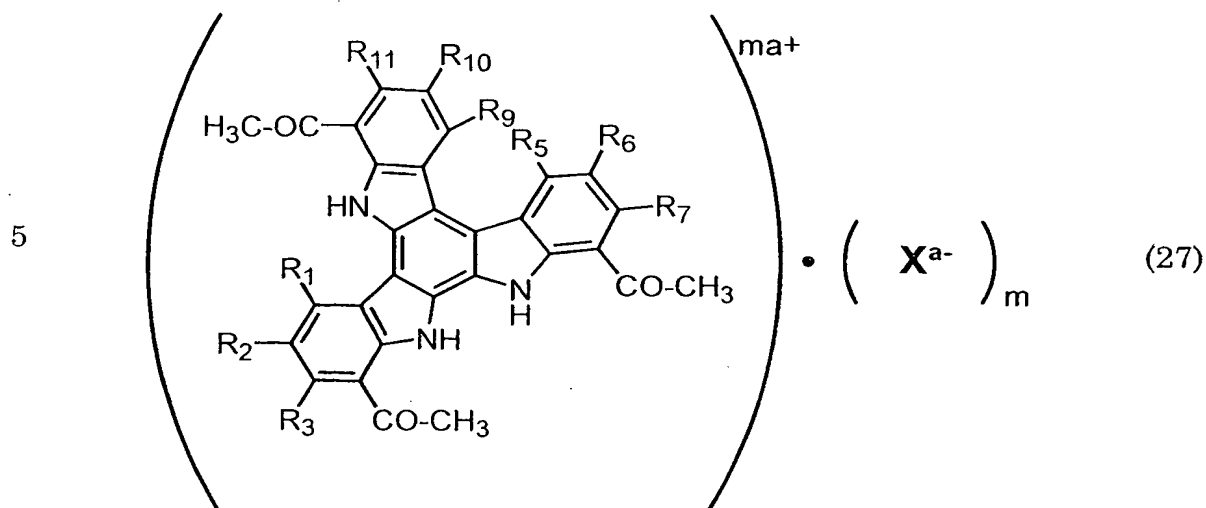


10

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-アセチルインドール三量体誘導体。

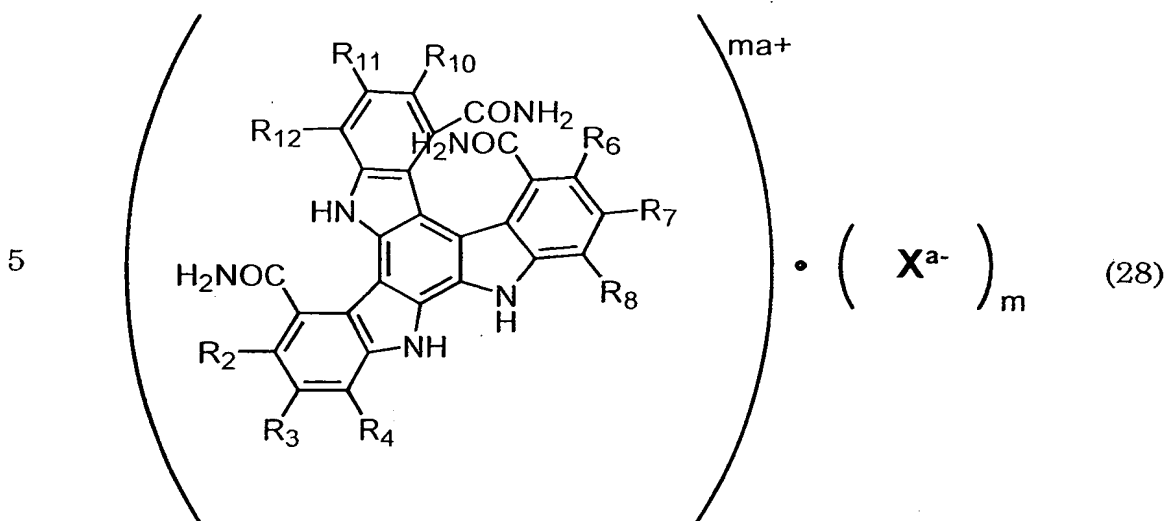
25 30. 下記一般式(27)





(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$ は 0 ～ 0.5 である。) で示される 7-アセチルインドール三量体誘導体。

25 31. 下記一般式 (28)

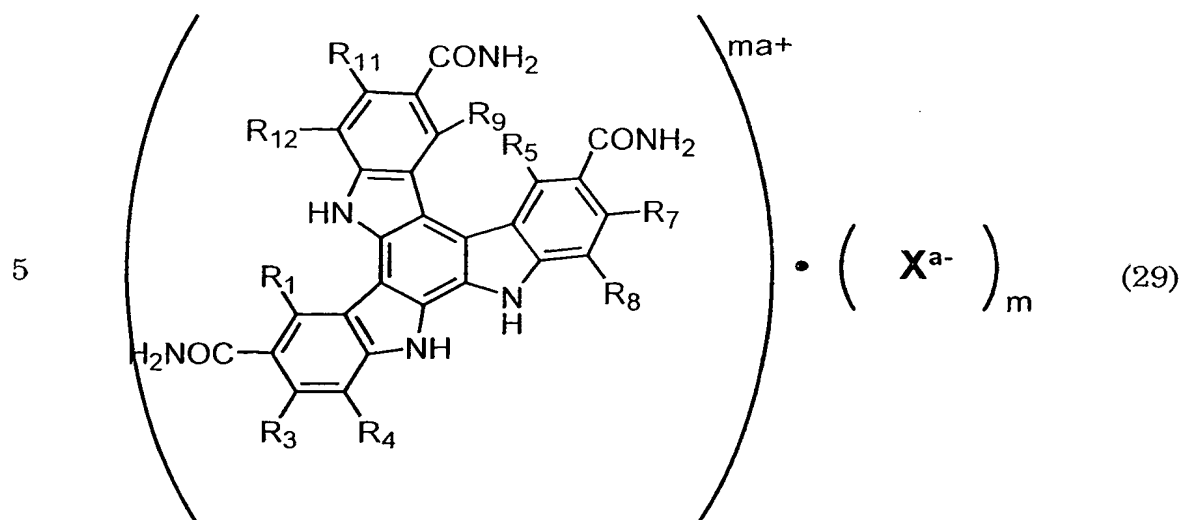


10

(式中、 $R_2 \sim R_4$ 、 $R_6 \sim R_8$ 、および $R_{10} \sim R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される4-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

25

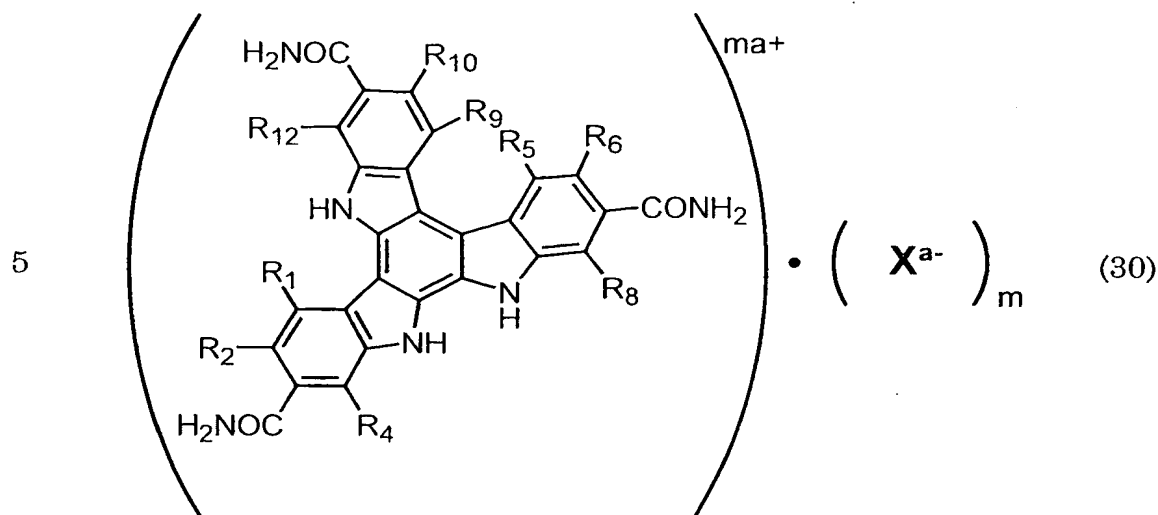
32. 下記一般式(29)



10

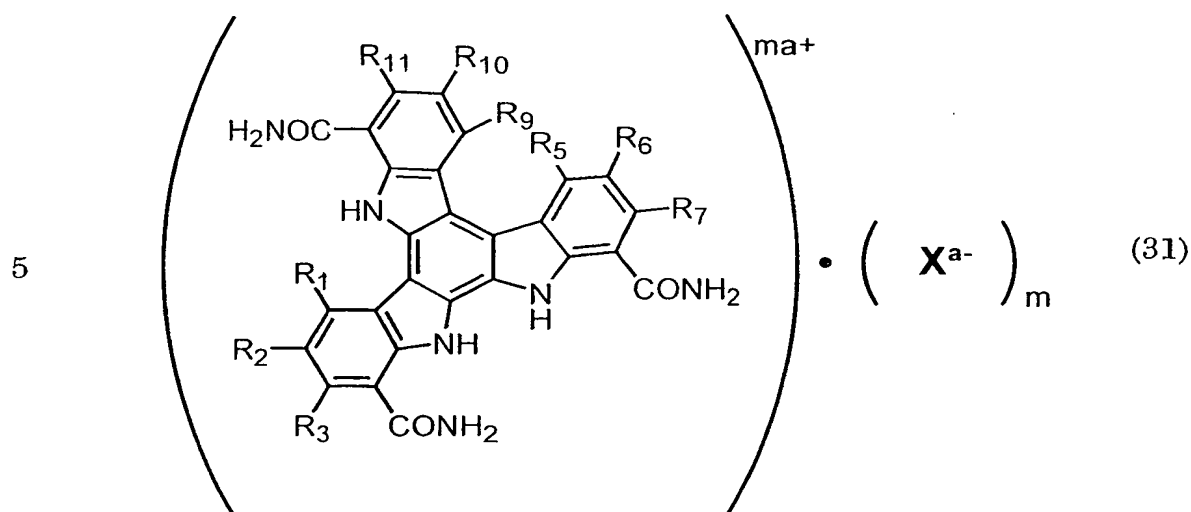
(式中、 $R_1$ 、 $R_3 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_9$ 、 $R_{11}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される5-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

25 33. 下記一般式(30)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{10}$ 、および $R_{12}$ は、いずれも水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示される6-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

25 34. 下記一般式(31)



10

(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、および $R_9 \sim R_{11}$ は、いずれも水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン

15 酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、

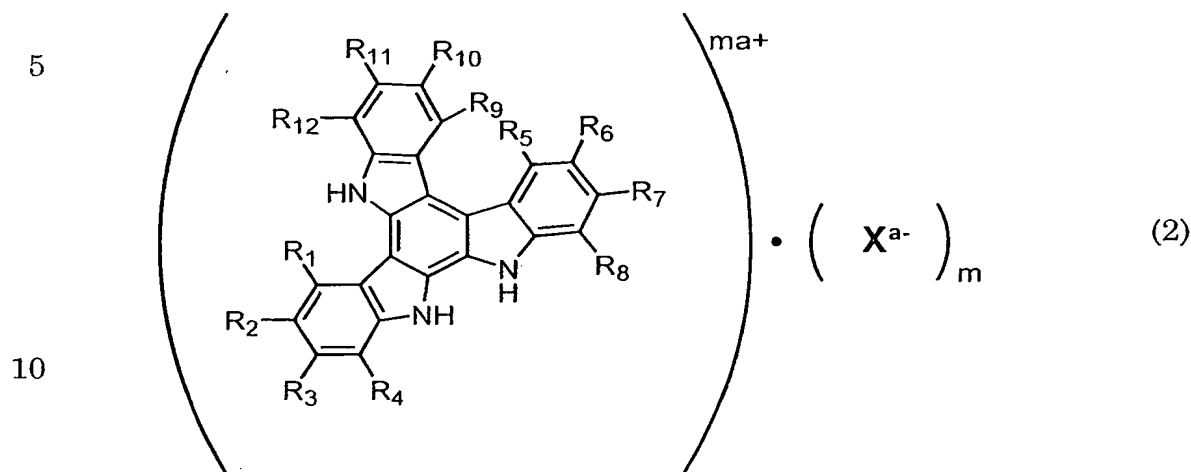
20 プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$ は 0 ～ 0.5 である。) で示される 7-カルバモイルインドール三量体誘導体に関する。

25 35. 請求項 6 ～ 34 のいずれか 1 項に記載のインドール誘導体三量体であって、 $X^{a-}$ が塩素イオン、硫酸イオン、ほうフッ化イオンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である、上記インドール誘導体三量体。

36. 請求項 6 ～ 35 のいずれか 1 項に記載のインドール誘導体三量体であって、 $m = 0.001 \sim 0.5$  であるドーブ型の、上記インドール誘導体三量体。

37. 請求項 6 ～ 35 のいずれか 1 項に記載のインドール誘導体三量体であって、  
 $m = 0$  である脱ドーブ型の、上記インドール誘導体三量体。

38. 粒径  $0.1 \sim 50 \mu m$  の粒子である下記一般式 (2)

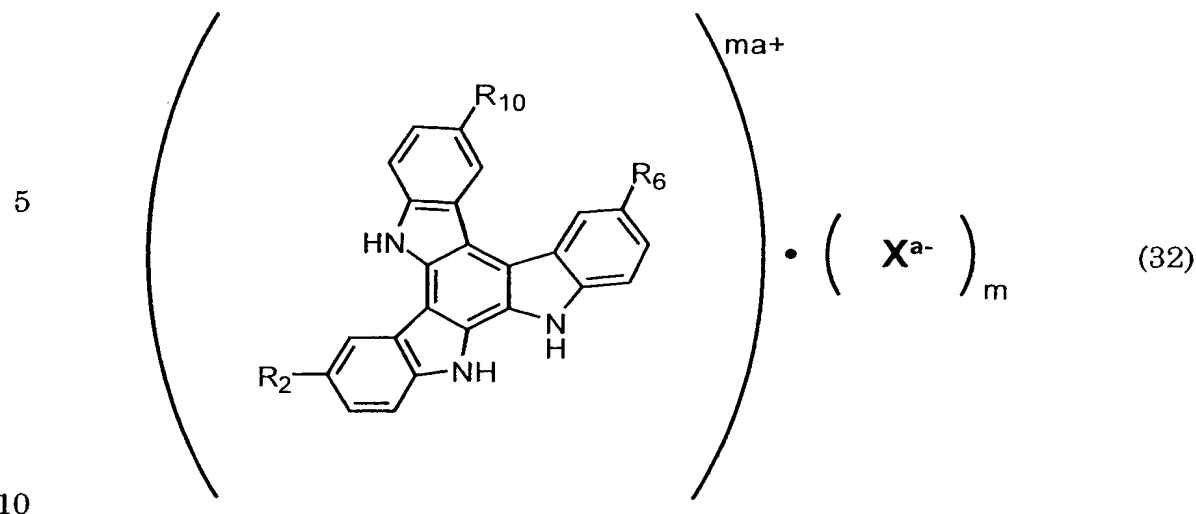


(式中、 $R_1 \sim R_{12}$  は、水素、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数 2 ～ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、 $X^{a-}$  は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる 1 ～ 3 価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$  は  $X$  のイオン価数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 $m$  は  $0 \sim 0.5$  である。) で示されるインドール誘導体三量体。

39. インドール誘導体三量体が請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載された方法により製造され得る、請求項 38 記載のインドール誘導体三量体。

40. インドール誘導体三量体が請求項 6 ～ 37 のいずれか 1 項に記載のものである、請求項 38 記載のインドール誘導体三量体。

41. インドール誘導体三量体が下記一般式 (32)

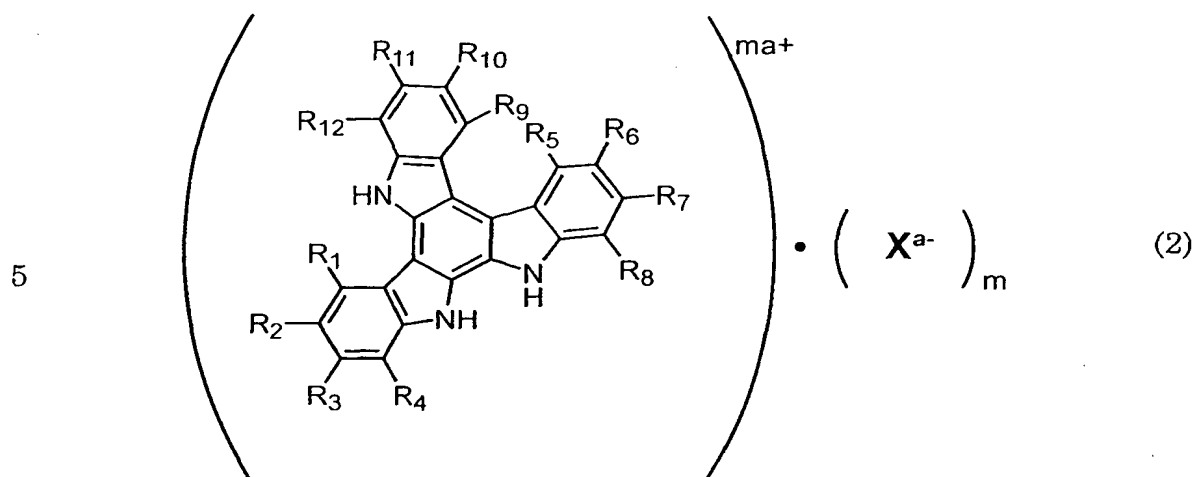


(式中、 $R_2$ 、 $R_6$ 、および $R_{10}$ のすべてがシアノ基またはカルボン酸基で置換されており、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-5-カルボニトリル三量体あるいはインドール-5-カルボン酸三量体である、請求項

15

20 38または39記載のインドール誘導体三量体。

42. 層間隔0.1～0.6 nmの積層構造を有する、下記一般式 (2)



- 10 (式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基およびハロゲン基からなる群からそれぞれ独立して選ばれた置換基であり、また、
- 15  $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフル
- 20 ルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール誘導体三量体積層構造体。

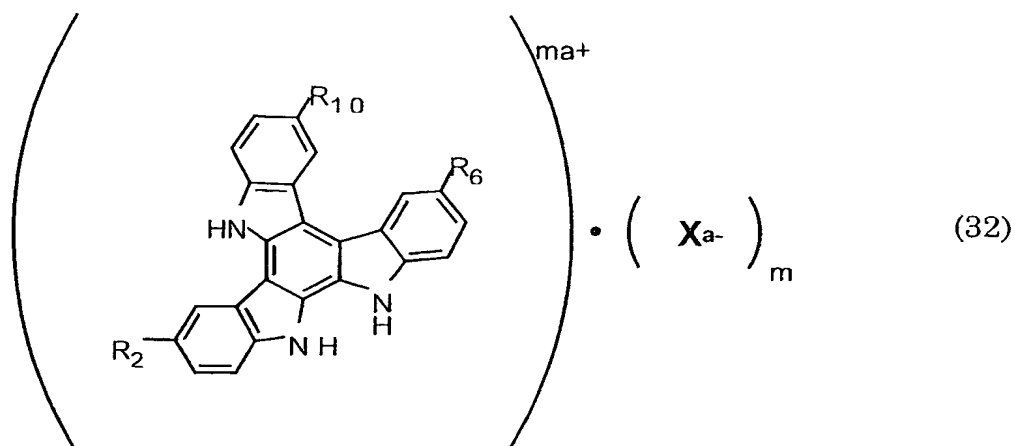
43. インドール誘導体三量体が請求項1～5のいずれか1項に記載の方法により製造される、請求項42記載のインドール誘導体三量体積層構造体。

- 25 44. インドール誘導体三量体が請求項6～37のいずれか1項に記載のものである、請求項42記載のインドール誘導体三量体積層構造体。

45. 下記一般式(32)



5



- 10 (式中、 $R_2$ 、 $R_6$ 、および $R_{10}$ のすべてがシアノ基あるいはカルボン酸基で置換されており、 $X^{a-}$ は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンからなる1～3価の陰イオンの
- 15 群から選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 $a$ は $X$ のイオン価数を表し、1～3の整数であり、 $m$ は0～0.5である。)で示されるインドール-5-カルボニトリル三量体またはインドール-5-カルボン酸三量体である、請求項42または43記載のインドール誘導体三量体積層構造体。

1/6

FIG. 1

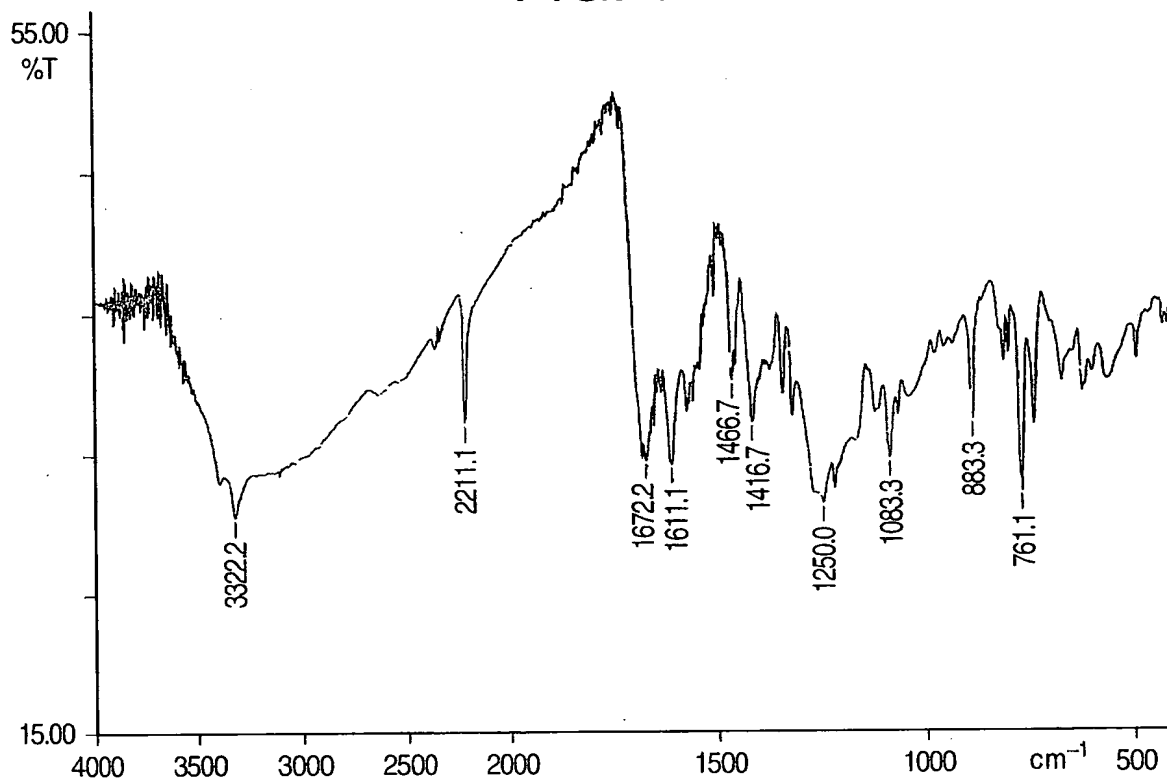
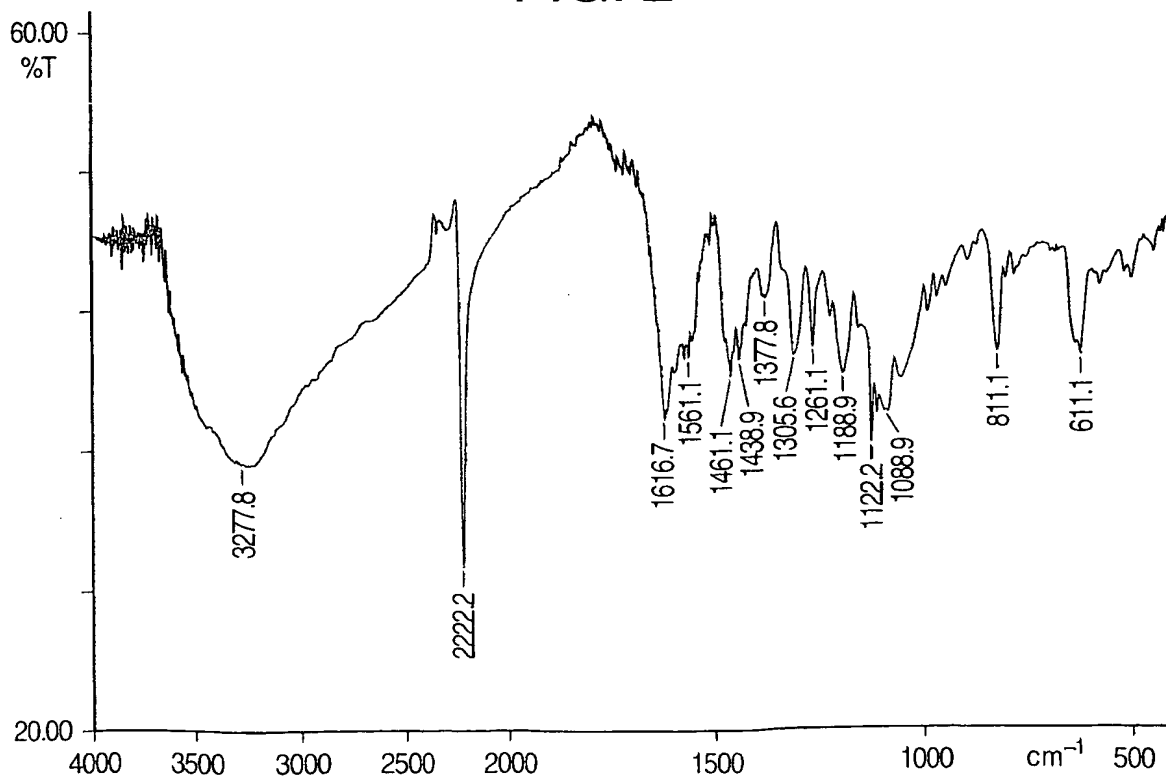


FIG. 2



2/6

FIG. 3

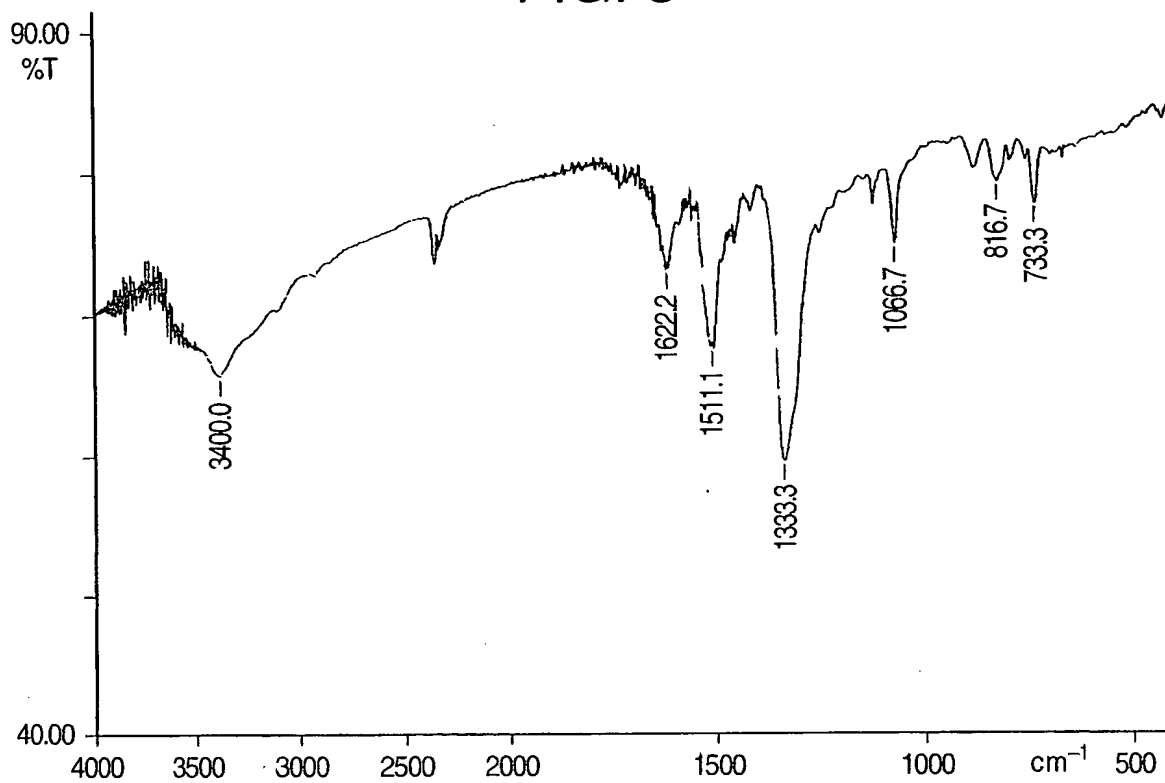
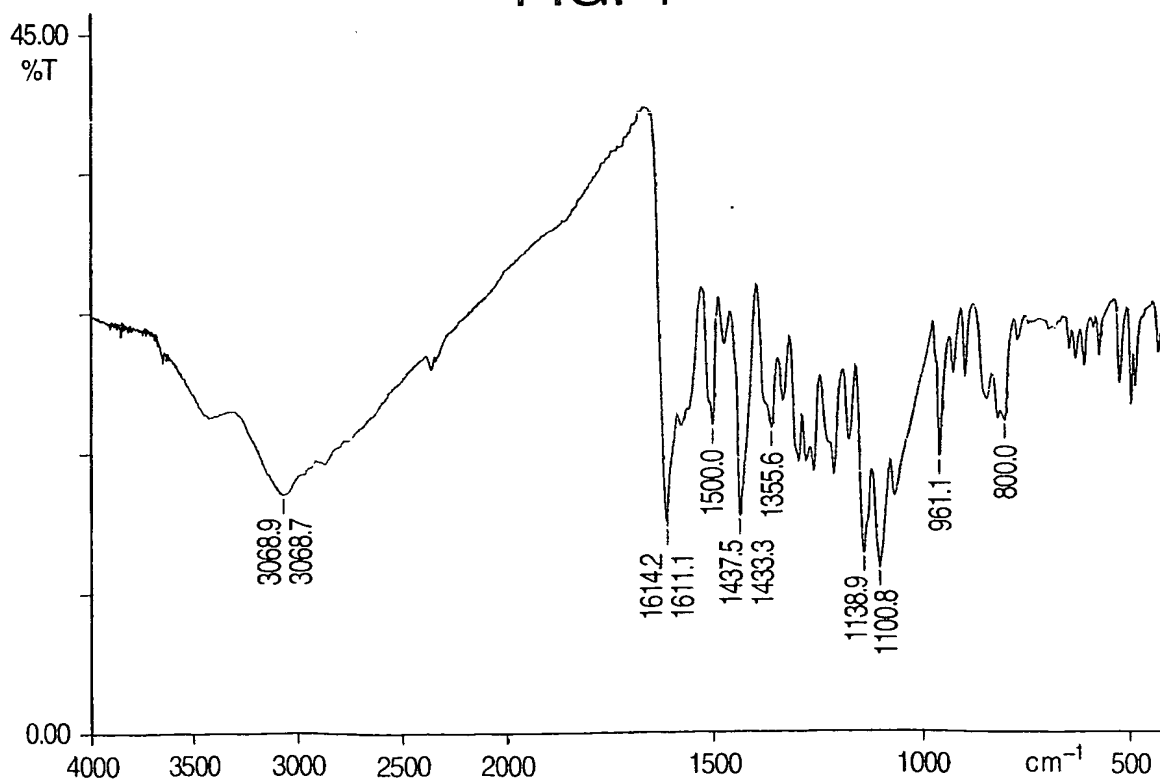


FIG. 4



3/6

FIG. 5

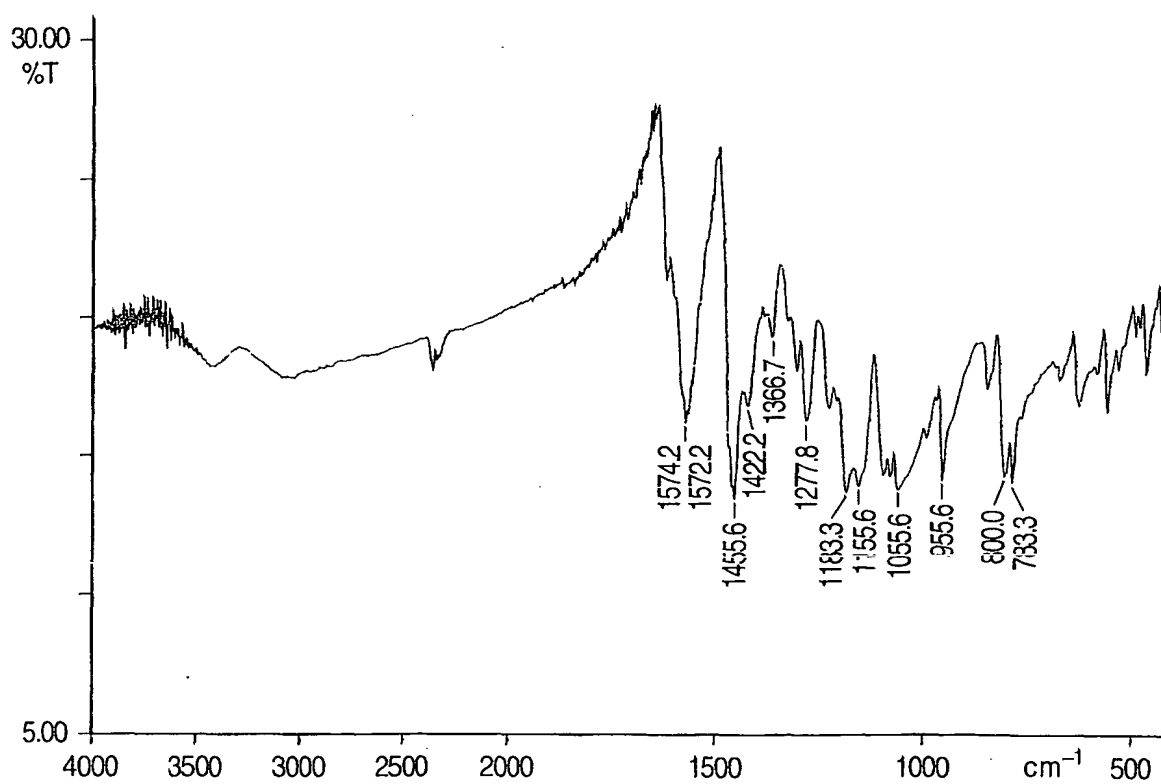
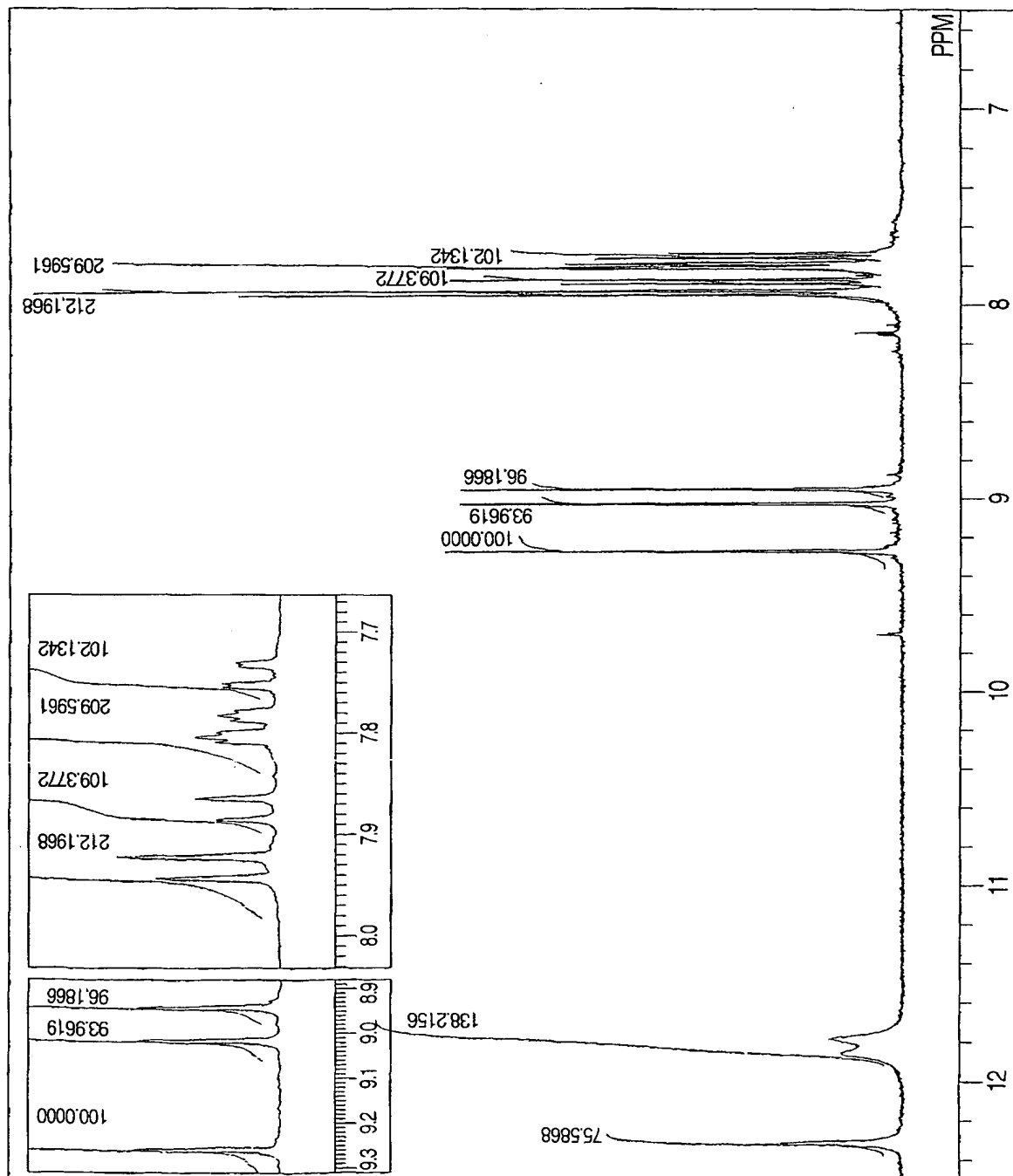
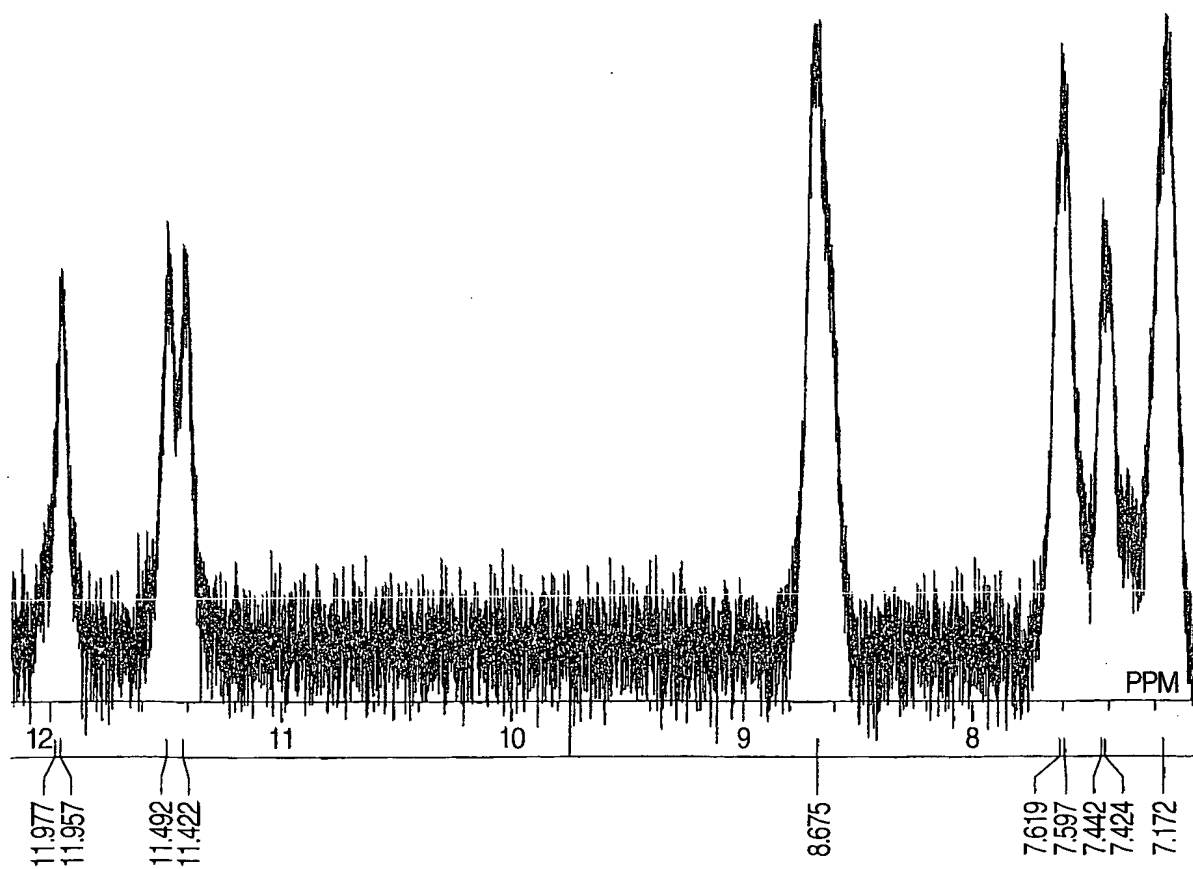


FIG. 6



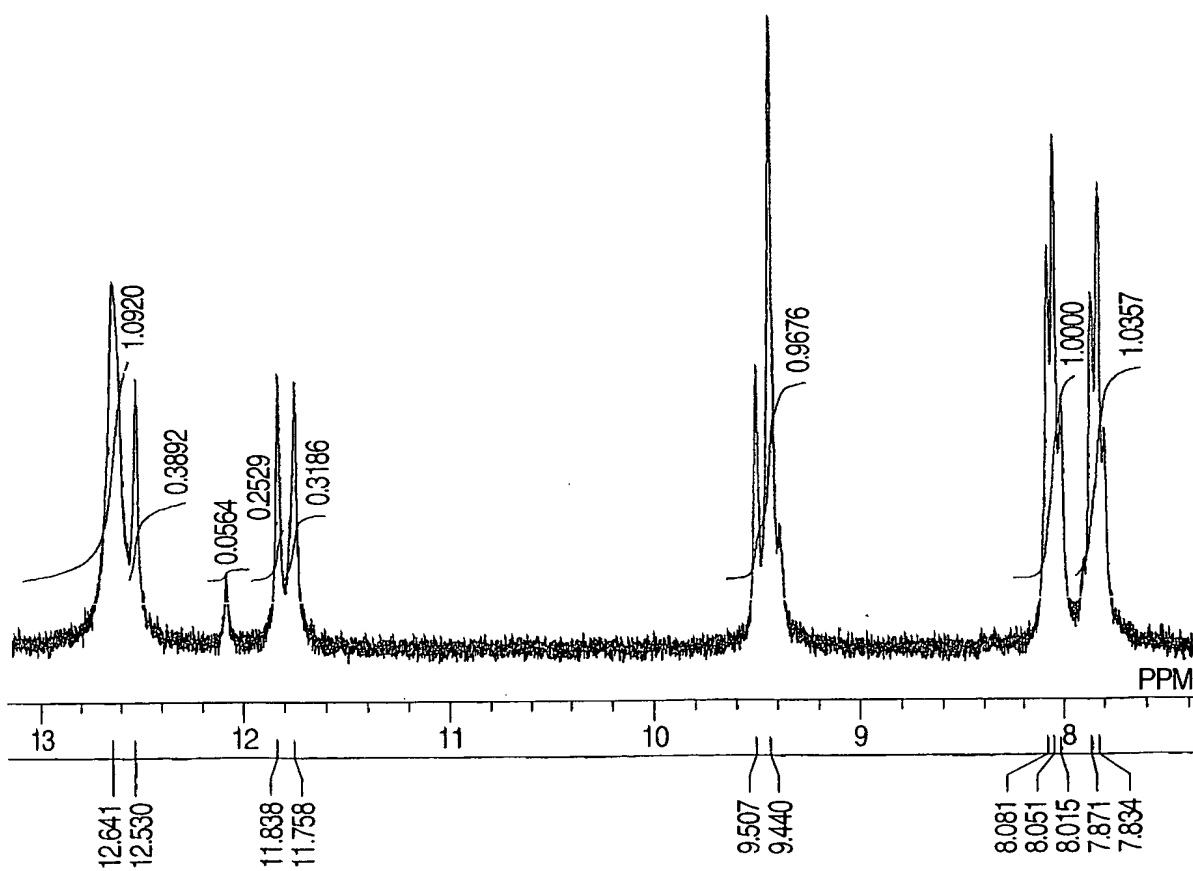
5/6

FIG. 7



6/6

FIG. 8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C07D487/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07D487/00-22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI/L (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Manini, Paola, et al., "Acid-Promoted Competing Pathways in the Oxidative Polymerization of	6, 37-40, 42-44
Y	5,6-Dihydroxyindoles and Related Compounds: Straight forward Cyclo- trimerization Routes to Diindolocarbazole Derivatives", J. Org. Chem., (1998), Vol.63, pages 7002 to 7008 Especially, page 7003, right column, chemical compounds 6(a), 6(c); page 7005, left column, chemical compound 15	35-36
X	Jennings, Peter, et al., "Electrooxidation of	41-45
Y	5-substituted indoles", J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1997), Vol.93, No.21, pages 3791 to 3797 especially, page 3795, table 3, etc.	35-36
A	US 5290891 A (Solvay SA), 01 March, 1994 (01.03.94), especially, column 1, line 31 to column 2, line 17; column 3, lines 18 to 19, etc. & EP 509588 A1 & JP 5-148320 A	1-5, 35-45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 December, 2001 (17.12.01)	Date of mailing of the international search report 25 December, 2001 (25.12.01)
---	--

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08442

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	Greci, Luceido, et al., "Oxidative trimerization of indole: on the formation of dications and radical cations by reaction of indole and nitrosobenzene in the presence of acids", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (2000), No.11, pages 2337 to 2342; especially, page 2338, Scheme 1	6, 35-45

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/08442

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> C07D487/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> C07D487/00-22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Manini, Paola, et al., Acid-Promoted Competing Pathways in the Oxidative Polymerization of 5,6-Dihydroxyindoles and Related Compounds: Straightforward Cyclotrimerization Routes to Diindolocarbazole Derivatives, J. Org. Chem., 1998, Vol. 63, p. 7002-7008 特に第 7003 頁右欄に記載の化合物 6 a, 6 c、及び、第 700 5 頁左欄に記載の化合物 15 を参照。	6, 37-40,
Y		42-44 35-36

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 01

国際調査報告の発送日

17. 12. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)、  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上條 のぶよ

印

4 P 3040

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	Jennings, Peter, et al., Electrooxidation of 5-substituted indoles, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, Vol. 93, No. 21, p. 3791-3797 特に第 3 7 9 5 頁の Table 3 等を参照。	41-45, 35-36
A	US 5290891 A (SOLVAY SA) 1. 3月. 1994(01. 03. 94) 特に第 1 欄第 3 1 行～第 2 欄第 1 7 行、及び、第 3 欄第 1 8 ～ 1 9 行等を参照。 &EP 509588 A1 &JP 5-148320 A	1-5, 35-45
PY	Greci, Luceido, et al., Oxidative trimerization of indole: on the formation of dications and radical cations by reaction of indole and nitrosobenzene in the presence of acids, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2000, No. 11, p. 2337-2342 特に第 2 3 3 8 頁 Scheme 1 を参照。	6, 35-45